Über die Reduktion der Metalloxyde der Chromgruppe mittelst Wasserstoffs in der Hochspannungsflamme.

Paul Faehr.

Ueber die Reduktion der Metalloxyde der Chromgruppe

mittelst

Wasserstoffs in der Hochspannungsflamme.

Von der Kgl. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

PAUL FAEHR

Diplom-Ingenieur

aus

Cincinnati

Vereinigte Staaten von Nord-Amerika.

ACAD LUGD BAT BIBL

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. März 1908.

München.

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

1908.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. H. Hofer für die mir bei Ausführung meiner Arbeit jederzeit gewährte liebenswürdige Unterstützung meinen bleibenden Dank auszusprechen. Auch Herrn Professor Dr. W. Muthmann bin ich für das meiner Arbeit entgegengebrachte grosse Interesse zu Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0013

Einleitung.

Die Anregungen zur vorliegenden Arbeit gaben die im hiesigen Laboratorium unternommenen grundlegenden Untersuchungen über die Natur der Hochspannungsflamme und die unter ihrem Einflusse erfolgenden Reaktionen verschiedener Gasgemische.[1]) Die hierbei erhaltenen wichtigen und interessanten Resultate erweckten den Wunsch, dieses fruchtbare Gebiet auch nach anderer Richtung hin zu erschliessen.

Naheliegend war es von der Beschränkung auf reine Gasgemische abzusehen und feste Körper einer Berücksichtigung zu würdigen. Es galt nun bei der Fülle der möglichen Kombinationen eine entsprechende Auswahl zu treffen. Massgebend hierfür war der Gedanke, dass beim Betreten eines weniger bearbeiteten Gebietes der Erfolg in erster Linie davon abhängt, die Versuchsbedingungen und und Reaktionskomponenten so zu wählen, dass die Umsetzungen möglichst einfach verlaufen und ein klares Bild des Vorganges liefern.

Für solche Fälle eignen sich als feste Ausgangsmaterialien ihrer einfachen Zusammensetzung wegen die Metalloxyde und als Gas der Wasserstoff. Da aber die Hochspannungsflamme sehr hohe Temperaturen erzeugt, so kommen natürlich in erster Linie nur sehr schwer flüchtige Metalloxyde in Betracht und von solchen wieder nur die schwer reduzierbaren.

[1]) W. Muthmann und H. Hofer: Ueber die Verbrennung des Stickstoffes zu Stickoxyd in der elektrischen Flamme. B. B. 36 (1903) S. 438.

Diesen Anforderungen entspricht das Chromoxyd, das bis jetzt allen Versuchen, es mittelst Wasserstoffs zu reduzieren, widerstand. Und in der Tat, überblickt man die Zahl der grundlegenden Arbeiten, die sich mit der Gewinnung metallischen Chroms befassen, so findet man selbst in der neueren Literatur nirgends Versuche erwähnt, die sich mit der eigentlich naheliegenden Idee befassen, Chromoxyd mittels Wasserstoffs bei geeigneten hohen Temperaturen einer Reduktion zu unterziehen, da es doch ferner vermöge des elektrischen Lichtbogens keineswegs an Mitteln gebricht, entsprechende thermische Effekte zu erzielen. Denn theoretische Gründe irgendwelcher Art, die ein solches Beginnen als aussichtslos bezeichnen könnten, sind wohl nicht zu erbringen.

Da es sich bei der Reduktion von Chromoxyd mittels Wasserstoffs um einen rein thermischen Vorgang handelt, so wäre man zur Erzielung hoher Temperaturen durchaus nicht an Wechselströme gebunden, sondern könnte sich ebenso gut der Gleichströme bedienen. Aber die Verwendung solcher ist im vorliegenden Falle, wo es sich um die Gewinnung eines reinen Metalles handelt, als nicht zweckmässig zu erachten, da man hierbei ausschliesslich auf Kohleelektroden angewiesen ist und diese mehr oder minder eine Karbidbildung begünstigen, wie sie unter solchen Umständen bei Gegenwart von Kohlenstoff und Wasserstoff immer eintritt.

Ein diesbezüglicher Versuch, Chromoxyd durch Wasserstoff im Hochspannungsbogen zu reduzieren, wobei die Polspitzen aus Kohlenstiftchen bestanden, bestätigte das Gesagte.

Meine Aufgabe bestand nun zunächst darin, die Umstände zu ermitteln, unter denen sich Chromoxyd durch Wasserstoff im Hochspannungsbogen reduzieren lässt, und ob es vermöge eines solchen Verfahrens möglich ist, reines regulinisches Chrom zu gewinnen.

Des ferneren schien es mir dann auch noch interessant, das Verhalten der Oxyde der übrigen Glieder der Chromgruppe unter den gleichen Versuchsbedingungen zu studieren.

I.

Chrom.

Geschichtliches.

Ehe ich zur Darstellung der Versuchsergebnisse und des experimentellen Verlaufes meiner Untersuchungen übergehe, soll hier in Kürze ein geschichtlicher Ueberblick der wichtigsten Methoden, metallisches Chrom aus seinen Verbindungen zu gewinnen, wiedergegeben werden.

Das Element wurde 1797 von Vauquelin im Rotbleierz entdeckt. Von genanntem Forscher [1]) wie auch von Richter [2]) wurde Chrom zum erstenmale dargestellt, indem Chromoxyd für sich oder mit 1/3 Kienruss gemengt, in einem Kohletiegel der stärksten Gebläsehitze ausgesetzt wurde. Berzelius [3]) ging zur Chromgewinnung von Chromchlorid und Kalium aus. Moberg [4]) erhielt gelegentlich seiner Versuche, aus Chromchlorid mittelst Wasserstoff Chromchlorür darzustellen, bei sehr hohen Temperaturen nicht unbedeutende Mengen metallischen Chroms.

Wird zu einer Lösung von Chromchlorid Natriumamalgam hinzugefügt, so bildet sich nach C. W. Vincent [5]) Chromamalgam, das bei der Destillation in einer gebogenen Röhre, die mit Steinöldampf gefüllt ist, metallisches Chrom in fein verteiltem Zustande liefert.

Allen diesen Verfahren gegenüber erfreute sich aber das Wöhler'sche Verfahren [6]) mit Recht des Vorzuges. Hiernach wurde ein Gemenge von Chromchlorid und Chlorkalium oder Chlornatrium mit Zink in einem geschlossenen

[1]) An. chim. 25, 214194.
[2]) Neue Gegenstände der Chemie: 10,30; 11,37.
[3]) A. 49, 247.
[4]) J. f. p. Ch. 44, 322.
[5]) J. f. pr. Ch. 1862, S. 146.
[6]) Jäger u. Kruss, Ber. (1889) 22, 2053.

Tiegel geglüht. Dabei löst sich das reduzierte Chrom im geschmolzenen Zink auf und hinterbleibt beim Behandeln des Regulus mit Salpetersäure als ein graues, metallglänzendes, krystallinisches Pulver. Alle Versuche der genannten Forscher, Chrom regulinisch und in grösseren Mengen rein zu erhalten, blieben erfolglos. Erst Moissan[1]) gelang es, mittels seines elektrischen Ofens und der damit erhaltenen hohen Temperaturen von 3000° dieses Ziel zu erreichen, indem er einen Strom von 350 Amp. und 50 Volt auf ein Gemisch von Chromoxyd und Kohle einwirken liess. Das auf diese Weise gewonnene Metall enthält allerdings noch 8,6 — 11 % C. Vollständig rein erhielt er es durch Umschmelzen in einem Kalktiegel, der mit CaO und Cr_2O_3 ausgefüttert war.

Weit einfacher jedoch gelingt die Darstellung nach Goldschmidt.[2]) Hiernach wird das Chromoxyd mittelst Aluminiumfeile zur Reduktion gebracht.

Bis zu hundert und mehr Kilogramme der im stöchiometrischen Verhältnisse gemischten Bestandteile werden in einen mit Magnesia ausgefütterten Tiegel gebracht und die Reaktion vermittels einer Zündkirsche, die auf die Oberfläche der Mischung gelegt wird, eingeleitet. Die entstehende Schlacke ist geschmolzener Korund. Das erhaltene Produkt ist nach Goldschmidt ein vollständig reines Metall und frei von Aluminium, wenn man Sorge trägt, dass ein Ueberschuss von Chromoxyd vorhanden ist.

Auch auf elektrolytischem Wege hat man versucht, Chrom zu gewinnen. Die ersten Berichte über ein solches Verfahren bringen Bunsen[3]) sowie Placet u. Bonnet.[4]) Erwähnenswert dürften ferner auch die Beobachtungen von B. Neumann[5]) sein, nach denen es gelingt, durch Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Chromchlorid und Sulfat bei 50° nicht übersteigenden Temperaturen und einer

[1]) C. r. 116, 349; 119, 185.
[2]) A. 301, 19; D. R. P. 112586.
[3]) Pogg. An. 91, 619.
[4]) Compt. rend. 111, 945.
[5]) Z. f. Elektroch. 7, 656.

Stromdichte von 9 Amp. (100 cm^2) eine Ausbeute von 98,5% Chrom zu erzielen. Die Abscheidung des so gewonnenen Metalls erfolgt schalig und traubig. Es ist hart, spröde, hellgrau und besitzt metallischen Glanz.

Aber alle diese Methoden liefern kein reines Chrom, wie man es z. B. für ein eingehendes Studium der physikalischen Eigenschaften dieses Metalles benötigt; denn das nach Goldschmidt dargestellte enthält stets Silicium und Aluminium, wenn auch oft nur in Spuren. Ebenso ist es vermittels des Verfahrens von Moissan auch noch nie gelungen, ein vollständig kohlenstoffreies Produkt zu gewinnen. Jedoch ein Metall aus reinem Chromoxyd. durch Reduktion vermittels Wasserstoffs erhalten, dürfte den strengsten Anforderungen in Bezug auf Reinheit genügen.

Versuchsanordnung.

Die mir bei meinen Versuchen zu Gebote stehende Stromquelle bestand in einer Wechselstrommaschine (der Siemens-Schuckert-Werke) von vier Kilowatt, hundert Wechseln in der Sek. und maximaler Leistung von 43 Amp. Die gewünschte höhere Spannung wurde mittels eines Oeltransformators (der Siemens-Schuckert-Werke) vom Umsetzungsverhältnis $93:2\times5000$ erhalten. Die Regulierung des Primärstromes geschah durch einen Widerstand von insgesamt 12 Ohm.

Es sei gleich an dieser Stelle erwähnt, dass die bei allen folgenden Versuchen verzeichneten Angaben über Stromstärke und Spannung sich auf den primären Stromkreis beziehen. Die Spannung wurde an den Klemmen des Transformators gemessen.

Da es vorteilhaft erschien, den Verlauf der Reaktion genau beobachten zu können, so wurde der Reduktionsprozess im Glaskolben von etwa 300–400 cm^3 Inhalt vorgenommen. Die ins einzelne gehende Beschreibung dieser sowie der Elektroden, die aus dicken Kupferdrähten mit Platinspitzen bestanden und horizontal eingeführt wurden,

wird dann bei der Schilderung der jeweiligen Versuche erfolgen, da sich bei deren Verlauf einige Abänderungen als nützlich erwiesen.

Das Chromoxyd fand zuerst in Form kleiner Kegel vom durchschnittlichen Grunddurchmesser von 17 mm und einer Höhe von 15 mm Verwendung Die Einführung in den Kolben wurde von unten her vorgenommen. Später erwies es sich jedoch als angebracht, nur Stifte von 3 bis 3,5 mm Durchmesser zu verwenden. Diese wurden von obenher zwischen die Elektroden gebracht.

Der Wasserstoff wurde durch den unteren Kolbenarm eingeleitet, und es zeigte sich hierbei im Verlaufe der Versuche, dass ein kräftiger Gasstrom für die vollständige Reduktion des Oxydes absolut notwendig war. Zur Beschaffung desselben bediente ich mich des modifizierten Debray-Apparates.

Die Aenderung bestand in der Einschaltung einer Sicherheitsflasche von der Grösse des Säurebehälters zwischen diesem und dem eigentlichen Gasentwicklungsapparat. Die Grössenverhältnisse der einzelnen Behälter waren so gewählt, dass der ganze Apparat bei achtstündigem täglichen Gebrauch eine Woche lang, ohne irgend einer Wartung zu bedürfen, in Anspruch genommen werden konnte. Zur Beschickung wurde Stangenzink in 5—6 cm langen Stücken verwendet. Säure im Verhältnis 1:3,5 bewährte sich am besten. Um sich eines absolut reinen Gasstromes zu versichern, musste natürlich der Wasserstoff vor seiner Verwendung einer gründlichen Reinigung und Trocknung unterzogen werden. Besonders wichtig war es, ihn frei von Arsenwasserstoff, schwefliger Säure, Sauerstoff und Feuchtigkeit zu erhalten. Dies wurde erreicht durch Vorschaltung entsprechender Wasch- und Trockenapparate. Nach Verlassen des Gasentwicklers wurde der Wasserstoff gezwungen, um von möglicherweise mitgerissenen, festen Bestandteilen befreit zu werden, durch einen mit grossen Glasperlen gefüllten Turm zu streichen. Dann folgte eine mit konzentrierter ammoniakalischer Silbernitratlösung gefüllte Waschflasche,

und dieser schlossen sich drei mit kaltgesättigter Permanganatlösung versehene Apparate an. Ausserdem waren noch drei mit konzentrierter alkalischer Pyrogallussäurelösung beschickte Gefässe eingeschaltet. Das Trocknen des Gases wurde mittels dreier, konzentrierte Schwefelsäure enthaltender Waschflaschen vorgenommen. Diesen folgte noch ein Turm mit Bimssteinstücken gefüllt, die mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt waren. Ein kleines, mit Glaswolle gefülltes Rohr, das event. von starken Gasströmen mitgerissene Schwefelsäure zurückzuhalten bezweckte, bildete den Uebergang zum Versuchskolben.

Die getroffene Einrichtung erwies sich als meinen Zwecken sehr entsprechend. Denn eine Prüfung des abziehenden Gases zeigte, dass die Absorptionsgefässe 18 Stunden lang bei starkem Gasdurchgang noch volle Gewähr für die Reinheit des Wasserstoffes gaben. Die Trockenbatterie hielt selbst bei sehr starkem Gebrauche 3 Wochen vor, ehe sie einer Erneuerung bedurfte.

Natürlich wurde die grösste Sorgfalt auf dichten Verschluss gelegt.

Vorversuche.

Ehe mit einiger Klarheit der einzuschlagende Weg überblickt werden konnte, mussten einige orientierende Vorversuche unternommen werden. Diese erstreckten sich sowohl darauf, innerhalb weiterer Grenzen die höchst erreichbaren Temperaturen zu bestimmen, wie auch Mittel und Wege ausfindig zu machen, um zu der für die Reduktionsversuche einfachsten und zweckmässigsten Kolbenform zu gelangen. Ferner mussten auch erst Erfahrungen darüber gesammelt werden, in welcher Gestalt das Chromoxyd am besten in den Hochspannungsbogen gebracht werden konnte.

Die in Figur 1 wiedergegebene Form des Kolbens entsprach vorerst meinen Wünschen am besten.

Die Stromzuführung erfolgte durch zwei Elektroden, die aus 5 mm dicken, mit Gewinde versehenen Kupferdrähten bestanden. In diese waren 2 cm lange und 2 mm

dicke Platinspitzen eingelassen. Die Pole wurden durch luftdicht schliessende Korke hindurch geschraubt und horizontal eingeführt. Eine gleichzeitig mit ihnen verbundene Messvorrichtung erlaubte die jeweiligen Elektrodenabstände genauest zu bestimmen.

Da die Elektroden bei den Versuchen sich sehr erhitzten, musste eine Kühlung ihrer aus dem Apparate herausragenden Enden vorgenommen werden. Um hierbei aber die Bildung eines Nebenschlusses zu verhindern, erfolgte die Speisung des herunterrieselnden Wasserstrahles nicht durch eine direkte Verbindung mit der Wasserleitung, sondern vermittelst zweier etwa $1^1/_2$ *l* fassenden Flaschen, in deren unterem Tubus mit Hähnen versehene Glasröhren eingeführt waren, die eine Regulierung des ausfliessenden Wassers nach Bedarf gestatteten.

Durch den mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossenen unteren Kolbenhals wurde sowohl das Gaszuleitungsrohr wie auch der Objektträger eingeführt. Letzterer setzte sich aus einem 5 mm dicken, mit Gewinde versehenen Kupferdraht und einem kleinen Glastrichter von 20 mm Randweite zusammen. Dieser wurde mit gepresstem Asbest ausgefüllt und diente als Tisch für die Oxydkegel. Den oberen Kolbenarm dichtete ein Kork mit der Gasableitung.

Um einen allgemeinen Anhaltspunkt über die Höhe der Temperatur und über die Wirkungsweise des Hochspannungsbogens auf Metalloxyde zu gewinnen, wurde der erste Versuch mit dem verhältnismässig leicht reduzierbaren Kupferoxyd ausgeführt.

1. Versuch.

Ein kleiner Kupferoxydkegel mit 17 mm Durchmesser an der Basis und 15 mm Höhe wurde bei einer Elektrodenentfernung von 1,3 cm der Einwirkung des Hochspannungsbogens von 18 Amp. und 14 Volt ausgesetzt, wobei ein kräftiger Wasserstoffstrom durch den Apparat geschickt

wurde. Die Reduktion erfolgte unmittelbar innerhalb weniger Sekunden. Der erhaltene, rote Metallkegel bestand aus reinem Kupfer, das zu Klümpchen und Wülstchen zusammengeschmolzen war. Da der Schmelzpunkt des Kupfers oberhalb 1090° liegt, so musste zur Erzielung des Effektes noch eine bedeutend höhere Temperatur geherrscht haben.

2. Versuch.

Nach den günstigen Ergebnissen des ersten Versuches lag der Wunsch nahe, nun zu erfahren, wie sich das Chromoxyd unter ähnlichen Bedingungen verhalte.

Das Chromoxyd wurde durch Abbrennen von reinem Ammoniumbichromat gewonnen. Auf diese gleiche Weise habe ich stets das für meine Versuche benötigte Chromoxyd dargestellt. Das fein zerriebene Pulver wurde dann noch einmal ausgeglüht, mit absolutem Alkohol leicht angefeuchtet und in kleine Trichter von beschriebener Grösse gepresst. Die auf diese Art erhaltenen Kegel wurden bei langsam steigender Temperatur von 30° bis 120° zwei Stunden lang getrocknet und hierauf einige Minuten dem Gebläse ausgesetzt, worauf sie gebrauchsfertig waren. Ein solcher Chromoxydkegel wurde nun zwischen die Polspitzen gebracht, deren gegenseitiger Abstand 1,3 cm betrug. Die maximale Stromstärke belief sich auf 20 Amp. und die Spannung auf 15 Volt. Ebenso wurde wieder, wie in allen folgenden Fällen, ein kräftiger Wasserstoffstrom durch den Kolben geführt. Nach einem Zeitraum von 15 Minuten wurde der Versuch unterbrochen, da ausser einem Zusammensintern der Kegelspitze kein Auftreten neuer Erscheinungen wahrgenommen werden konnte. Die Platinspitzen der beiden Pole hatten sich mit einem schönen, grünen Ueberzug von Chromoxyd bedeckt. Es ist dies ein Beweis dafür, dass letzteres bei den erreichten Temperaturen sich schon verflüchtigte, obwohl diese noch lange nicht genügten, um eine annähernd befriedigende Reduktion herbeizuführen; denn die Kegelspitze bestand grösstenteils aus einem geschmolzenen Chromoxydnetz mit Einlagerungen von unver-

ändertem Material. Beim Behandeln des geschmolzenen Produktes mit verdünnter Salzsäure trat nach geringer Erwärmung eine deutliche Wasserstoffentwicklung ein, die auf eine kleine Menge eingeschlossenen Metalls schliessen liess.

3. Versuch.

Um einen höheren Gehalt an elementarem Chrom zu erzielen, bedurfte es augenscheinlich eines grösseren thermischen Effektes. Die Stromstärke wurde deshalb erhöht. Bei einer Maximalleistung von 36 Amp. und 13 V. und den übrigen Bedingungen wie bisher schmolz zwar die Spitze sofort, aber auch das Platin der Elektrodenspitzen. Da der Schmelzpunkt dieses Metalles bei 1782° liegt, so müssen unbedingt Temperaturen von über 1800° vorhanden gewesen sein. Infolge des Abschmelzens der Platinstifte konnte der Versuch nicht längere Zeit fortgesetzt werden. Eine Besichtigung des erhaltenen Produktes zeigte, dass der vom unveränderten Teile losgelöste geschmolzene Teil ausgeprägten Metallglanz, besonders auf den Bruchflächen, und eine schwarze Färbung besass. Ferner ritzte er Glas. In pulverisiertem Zustande jedoch wies er ein tiefes Olivengrün auf, und in verdünnte Salzsäure gebracht, bewirkte er wieder Wasserstoffentwicklung, die nur durch das Vorhandensein von Metall bedingt sein konnte.

Die soeben besprochenen Versuche zeigten, dass ich mich nach geeigneteren Polspitzen umsehen musste, wenn ich zu besseren Resultaten gelangen wollte.

Probeweise wurden nun Platinstifte von 4 mm Dicke und 1 cm Länge in die Halter eingesetzt. Diese erfüllten aber die an sie geknüpften Erwartungen ebenfalls nicht, wie folgender Versuch zeigt.

4. Versuch.

Während eines längeren Zeitabschnittes durften nur Ströme von 33 A. und 12 V. bei der gleichen Elektrodenentfernung von 1,3 cm zur Wirkung gelangen, wenn man sich der Gefahr nicht aussetzen wollte, die Platinstifte

einfach abschmelzen zu sehen. Die erhaltene Temperatur reichte aber bei weitem nicht aus, um auch nur einen Teil des Kegels vollständig zu reduzieren. Dieser schmolz zu einem zusammenhängenden Stücke, doch ergab die Untersuchung nur einen Gehalt von 5,36 % Metall, trotz einer Versuchsdauer von zwei Stunden, also ein in keiner Weise befriedigendes Resultat.

Nachdem sich nun auch die 4 mm dicken Platinspitzen nicht bewährten, wurden bei allen weiter zu schildernden Versuchen nur Iridiumspitzen verwendet. Diese, 4 mm stark und 6 mm lang, zeigten sich als meinen Zwecken entsprechend, indem sie vortrefflich den Einflüssen der höchsten hier erreichbaren Temperaturen widerstanden.

Trotz dieser eingeführten Verbesserung ergaben noch einige weitere, mit Chromoxydkegeln angestellte Versuche, wobei diese bis drei Stunden der Einwirkung des Hochspannungsbogens und des Wasserstoffs ausgesetzt wurden, nie einen 6 % übersteigenden Metallgehalt. Eine Zusammenstellung der Versuche findet sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle 1.

No.	Versuchsdauer	Abstand der Polspitzen	A	V	Menge des untersuchten Produktes	Cr-Gehalt in gr	Cr-Gehalt in Prozent
1	½ St.	1,3 cm	15	16	0,2015 gr	0,0027 gr	1,34 %
2	„ „	„ „	25	13	0,1982 „	0,0058 „	2,92 „
3	„ „	„ „	35	11	0,1856 „	0,0104 „	5,60 „
4	1 „	„ „	38	10	0,2101 „	0,0085 „	4,04 „
5	2 „	„ „	33	12	0,2330 „	0,0124 „	5,36 „
6	3 „	„ „	36	11	0,1793 „	0,0092 „	5,13 „

Vergleichen wir nun die in der Tabelle zusammengefassten Ergebnisse, so finden wir, dass von Versuch 1 bis 3 der Chromgehalt steigt, um von da an bei keiner Veränderung von Stromstärke noch Zeit eine weitere Zunahme zu zeigen.

Bei Versuch 3 bis 6 bestand die obere Hälfte des Chromoxydkegels aus einer durch und durch geschmolzenen Masse, während dies bei Versuch 1 bis 2 nicht der Fall war; hier fanden sich vielmehr immer noch zahlreiche Einlagerungen von vollständig unverändertem Material. Vom 1. bis zum 3. Versuche schritt also die Reduktion mit steigender Temperatur, die durch das Anwachsen der Stromstärke bedingt wurde, fort, um dann von hier ab trotz weiterer Temperaturerhöhung zum Stillstand zu kommen. Hätte sich nun bei den letzten Versuchen eine ausgesprochene Regelmässigkeit im Gehalt von metallischem Chrom ergeben, so könnte man im strengen Sinne existierende Gleichgewichte zur Erklärung heranziehen. So aber ist man zur Annahme berechtigt, dass die erhaltenen Resultate in einem unbedingten Abhängigkeitsverhältnis zur Form des Materials stehen. Denn diese gestattet keine Konzentrierung der Hitze, indem sie eine zu rasche Ableitung derselben nach der Grundfläche ermöglicht.

Ferner konnte der Wasserstoff nur schwer in das Innere des Kegels eindringen, um eine vollständige Reduktion herbeizuführen. Durch den beständig frisch aufsteigenden und die Fläche des Kegels bespülenden kalten Wasserstoff, der bekanntlich eine sehr grosse Wärmekapazität und Leitfähigkeit besitzt, trat ebenfalls noch ein bedeutender Wärmeentzug ein. Durch den Gasdruck von unten zeigte natürlich der Hochspannungsbogen immer die Tendenz, sich nach oben zu wölben, was ein öfteres Abspringen und Ausweichen der Flamme zur Folge hatte, gleichfalls ein Umstand, der einer gleichmässigen Erhitzung hindernd im Wege stand.

Um alle diese Uebelstände zu vermeiden, schien es mir am zweckmässigsten, das Oxyd in Form von Stäbchen von oben her zwischen die Elektroden zu führen.

Es musste daher auch der Kolben eine teilweise Umgestaltung erfahren, wie sie aus Figur 2 hervorgeht. Das am oberen Arme seitlich angeschmolzene kleine Glasrohr diente zur Ableitung des Wasserstoffes. Es wurde mit

einer Biegung nach unten versehen, um das Zurückfliessen des bei der Reduktion sich bildenden Wassers zu verhindern. Das Gas wurde in derselben Weise wie früher eingeleitet und an Stelle des Glastrichters kam nun ein kleiner Tiegel von hessischem Ton, der dazu diente, event. heruntertropfendes, geschmolzenes Metall aufzufangen. Die Stifte wurden mittels eines dünnen Platindrahtes an der Oese eines 5 mm starken, mit Gewinde versehenen Kupferdrahtes befestigt und durch den oberen Hals des Kolbens eingeführt.

Es gelangten zunächst Chromoxydstifte von 6 mm Durchmesser und etwa 4 bis 5 cm Länge zur Verwendung. Doch war deren Herstellung anfänglich mit Schwierigkeiten verknüpft, da das Chromoxydpulver sich ohne Bindemittel selbst durch sehr starke Drucke nicht zu haltbaren Stäbchen pressen liess. Ein Versuch mittels Wasser oder Alkohol Stäbchen von gewünschter Widerstandsfähigkeit zu erhalten, wobei das zu einem plastischen Brei angerührte Oxyd in Röhren eingestampft wurde, brachte keine besseren Erfolge, da bei nachfolgender, auch auf das vorsichtigste vorgenommener Trocknung immer eine Zerbröckelung des Materials eintrat. Bedingung für die Wahl eines entsprechenden Bindemittels war der Ausschluss jeglicher Nebenreaktion. Als meinen Zwecken sehr geeignet zeigte sich nun reines Terpentinöl, das bei genügender Vorsicht ohne Zersetzung und Hinterlassung eines Rückstandes verdampft. Das Chromoxyd wurde damit zu einem steifen, plastischen Brei angerührt, der aber zwischen den Fingern zerrieben nicht schmieren darf und bei dessen Bereitung mit der grössten Vorsicht verfahren werden muss, wenn die Stäbchen einen gewissen Grad von Festigkeit erlangen sollen. Es muss aus diesem Grunde eine allseitige, innige Berührung zwischen Bindemittel und Material stattfinden. Dieser Anforderung wird am besten entsprochen, wenn man das Metalloxyd in möglichst dünner Schicht auf eine dicke Glasplatte ausbreitet und dann mittelst eines Zerstäubers die benötigte Menge Terpentinöl aufträgt. Nun

wird mit einem Farbenreiber eine ordentliche Mischung und Knetung des Materials vorgenommen. Geht man auf diese Weise vor, so hat man es jederzeit in der Hand, einen Brei von der oben beschriebenen Konsistenz zu erhalten, ohne dass man Gefahr läuft, zu wenig oder zu viel Terpentinöl zu verwenden. Denn in diesen beiden Fällen ist es nicht möglich, Stäbchen von gewünschter Haltbarkeit zu erlangen, da sie bei noch so vorsichtig ausgeführter Trocknung entweder zerbröckeln oder zerbersten.

Nach verschiedenen Fehlversuchen gelang schliesslich die Herstellung der Stäbchen mittelst der in Fig. 3 wiedergegebenen Presse. Diese besteht im wesentlichen aus einem Stahlmantel, in den sich ein zweiteiliger, mit einer 6 mm weiten Bohrung versehener Stahlzylinder schieben lässt. Um ein Verschieben der Zylinderhälften gegen einander zu verhindern, sind diese auf ihren Berührungskanten mit je einer Rille und Leiste versehen; ferner sorgen zwei durch den äusseren Stahlmantel hindurchgeführte Klemmschrauben für ein Zusammenhalten der Zylinderhälften beim Pressen. Das Herausfallen des Materials beim Füllen und Pressen wird durch einen Untersatz von entsprechender Konstruktion verhindert.

Trotz der Zweiteilung des Apparates war das Herausnehmen der gepressten Stäbchen immer noch mit Schwierigkeiten verbunden; in den meisten Fällen zerbrachen sie. Diesem Uebelstande wurde einfach durch die Einführung zweiteiliger Messinghülsen abgeholfen. Die getroffene Einrichtung hatte noch den weiteren Vorzug, dass man je nach Wahl der Wandstärken der Hülsen Stäbchen von beliebigem Durchmesser bis $5^3/_4$ mm erhalten konnte.

Ein kleiner Fülltrichter, der das Einbringen des Oxydes bequemer gestaltete, vervollständigte die Presse. Betont muss werden, dass der Oxydbrei nur in sehr mässigen Portionen und in kleinen Zwischenräumen, während der die jeweilig eingefüllte Menge mittels eines entsprechenden Stahlstempels und darauf ausgeführter, kräftiger Hammer-

schläge zusammengepresst wird, in den Apparat gebracht werden darf.

Die Haltbarkeit der Stäbchen ist ferner noch von der Einhaltung gewisser Vorsichtsmassregeln abhängig, die bei der Austreibung des Terpentinöls nicht ausser Acht gelassen werden dürfen. Beginnend bei 30° wird ganz allmählich innerhalb zweier Stunden die Temperatur bis 160°—170° gesteigert und dann noch eine Stunde weiter erhitzt. Hierauf werden die noch immer in den Hülsen sich befindenden Stifte auf einen Asbestteller gebracht und langsam bis zur Rotglut erwärmt. Meistens lösen sich dann die Hülsenhälften von selbst los oder ein leichter Druck genügt, um sie zu entfernen. Die Stäbchen werden nun in Porzellanschiffchen gebracht und vorsichtig einige Minuten auf dem Gebläse erhitzt Hierauf sind sie gebrauchsfertig.

Wie bereits schon erwähnt, ist es unter allen Umständen am zweckdienlichsten, das Oxydstäbchen von oben her in den Hochspannungsbogen zu bringen. Denn bei der herrschenden hohen Temperatur stand zu erwarten, dass das Oxyd in flüssigen Zustand übergehen würde, was ja auch die mit den Kegeln unternommenen Versuche bewiesen hatten, In keiner anderen als in der angegebenen Lage konnte die Oberflächenspannung so ungehindert zur Wirkung gelangen, d. h. die Bildung kleiner Kugeln veranlassen, die dann leicht und beliebig lang sich der Einwirkung des Hochspannungsbogens aussetzen lassen.

Ferner möchte ich hier noch einschalten, dass sich nach den bisher gemachten Beobachtungen der Elektrodenabstand von 1,3 cm am besten zur Ausführung der Versuche eignet, während eine Vergrösserung des Hochspannungsbogens nicht den zu erwartenden, günstigeren Erfolg brachte. Denn eine eventuell damit verbundene Temperaturerhöhung wird mehr als reichlich durch den Uebelstand aufgehoben, dass sich die Wirkung der Flamme nicht mehr auf eine Stelle konzentrieren lässt, da der Bogen, sobald die Oxydstäbchen in seinen Bereich gelangen,

meist unruhig hin- und herspringt, öfters sogar an ihnen hinaufsteigt und sie oben einfach zum Abschmelzen bringt.

Hauptversuche.

I. Versuche mit $5^1/_2$ mm dicken und 4—5 cm langen Chromoxydstäbchen.

Liess man auf den Chromoxydstift die unter Aufwendung von 15 A. und 14 V. (im Primärstromkreise) erzeugte Hochspannungsflamme einwirken, so schmolz dessen Ende allmählich zu einem Regulus zusammen, der stellenweise Anlauffarben aufwies und auf den Bruchflächen einen metallischen Glanz zeigte. Nach etwa 10 bis 15 Minuten bedeckten sich die Kolbenwandungen und Elektroden mit einem leichten Anflug von Chromoxyd. Bei Erhöhung der Stromstärke auf 25 A. und 13 V. schmolz das Oxyd augenblicklich zu einem Regulus von beschriebenem Aussehen zusammen und binnen weniger Minuten zeigte sich an den Wandungen des Apparates nnd auf den Elektroden ein Beschlag von Chromoxyd. Kamen nun gar 35 A. und mehr zur Wirkung, so trat sofort unter Funkensprühen eine lebhafte Verdampfung des Materials ein, die von blendenden Lichterscheinungen begleitet war. Bei näherer Beobachtung des sich in glutflüssigem Zustande befindenden Endes des Stäbchens konnte man wahrnehmen, wie aus dessen Innern lebhaft Gasblasen aufstiegen. Binnen sehr kurzer Zeit hatten sich die Innenflächen des Kolbens mit einer dicken, schmutziggrünen Schicht des verdampfenden Oxydes bedeckt. Von den Elektroden hingen lange, zierliche, flechtenartige Gebilde herunter.

Es wurde nun eine Reihe von Versuchen ausgeführt, die den Zweck hatten, zu erfahren, unter welchen Bedingungen eine Anreicherung von metallischem Chrom stattfinde. Die einzelnen Versuchsergebnisse sind zur Erleichterung der Uebersicht in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

No.	Versuchsdauer	*A*	*V*	Abstand der Polspitzen	Menge des untersuchten Produktes	Cr-Gehalt in gr	Cr-Gehalt in Prozent
1	½ Std.	15	15	1,3 cm	0,1902 gr	0,0064	3,37
2	„ „	25	13	„ „	0,1758 „	0,0088	5,00
3	„ „	35	11	„ „	0,2096 „	0,0153	7,30
4	1 „	37	9	„ „	0,2215 „	0,0149	6,72
5	2 „	39	8	„ „	0,1874 „	0,0130	6,93
6	3 „	36	10	„ „	0,2101 „	0,0157	7,52

Versuch 1 bis 3 zeigt, dass mit wachsender Stromstärke und der damit verbundenen Temperaturerhöhung ein Steigen des Chromgehaltes bis zu einem solchen von 7,3% stattfindet, dass dann aber trotz Verlängerung der Versuchszeit und Vergrössern der Stromstärke keine wesentliche Zunahme der Metallmenge mehr verzeichnet werden kann.

Diese Erscheinung dürfte wohl ihre Erklärung finden in der Flüchtigkeit des Chromoxydes bei Temperaturen, die eben noch nicht genügen, um eine durchgreifende Reduktion herbeizuführen. Auf den ersten Blick wäre man daher zu der Annahme berechtigt, dass angesichts solcher Umstände eine Reduktion mit Wasserstoff einfach nicht durchführbar ist. Bei genauerer Ueberlegung jedoch findet man, dass hierbei ein Punkt der näheren Beachtung entgangen ist, nämlich dass bei den in Tabelle 2 angeführten Versuchen stets während der angegebenen Zeiten nur allein die daselbst jedesmal mitverzeichnete Stromstärke zur Wirkung gelangte. Da nun mit Wachsen der letzteren eine Steigerung des Metallgehaltes stattfindet, so könnte man durch allmähliche Erhöhung der Temperatur an ein und demselben Stäbchen mindestens zu einem gleichgünstigen, wenn nicht noch besseren Resultate gelangen. Indem nun mit zunehmendem Metallgehalt sich eine immer weniger leicht verdampfende Schmelze, aus Chrom und dem Oxyde bestehend, bildet, ist es durchaus möglich, durch ein langsames, zielbewusstes Vergrössern der Strom-

stärke eine fortschreitende Metallanreicherung zu erlangen, ja bis zu einem vollständig reinen Endprodukt zu gelangen.

Versuche, in diesem Sinne ausgeführt, finden sich in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

No.	1/4 Stunde		1/4 Stunde		1/4 Stunde		1/4 Stunde		Menge des untersuchten Produktes	Cr-Gehalt in gr	Cr-Gehalt in Prozent
	A	V	A	V	A	V	A	V			
1	15	14	25	13	35	12	39	8	0,1691 gr	0,0161	9,52
2	15	15	25	14	35	12	37	10	0,1827 „	0,0183	10,01
No	1/4 Stunde		1/4 Stunde		1/4 Stunde		3/4 Stunde		Menge des untersuchten Produktes	Cr-Gehalt in gr	Cr-Gehalt in Prozent
	A	V	A	V	A	V	A	V			
3	15	16	25	13	35	11	38	9	0,1932 gr	0,0168	8,69
4	15	14	25	12	35	11	37	10	0,2135 „	0,0199	9,32
Elektrodenentfernung bei allen Versuchen 1,3 cm.											

In der Tat zeigt sich hier eine Steigerung des Metallgehaltes um durchschnittlich 2% gegenüber den in Tabelle 2 enthaltenen Versuchsresultaten. Aber über rund 10% Chrom konnte ich auch hier nicht hinauskommen, obgleich die Stäbchen bei Versuch 3 und 4 eine halbe Stunde länger der Hochspannungsflamme ausgesetzt waren.

Der Grund für dieses Verhalten dürfte wieder der immer noch zu grossen Oxydmasse, die reduziert werden sollte, zugeschrieben werden; denn sie liess den Wasserstoff nicht vollständig durch- und eindringen.

II. Versuche mit 3 mm dicken und $3^1/_2$ bis 4 cm langen Chromoxydstäbchen.

Um diesem Uebelstande zu steuern, wurden Stifte von 3 mm Durchmesser hergestellt. Diese zeigten sich aber bedeutend zerbrechlicher, als die vorher verwendeten $5^1/_2$ mm starken. Wenn man jedoch die früher angegebenen Herstellungsbedingungen auf das sorgfältigste beobachtete, so konnten auch sie genügend widerstandsfähig erzielt

werden. Bei den nun mit ihnen vorgenommenen ersten Versuchen wurden genau die gleichen Bedingungen eingehalten, wie sie sich in Tabelle 2 eingetragen finden und bei der ersten Verwendung der 5½ mm dicken Stäbchen massgebend waren. Dies geschah, um unmittelbare Vergleichsresultate zu erhalten, die dann sofort erkennen liessen, ob der Gehalt an metallischem Chrom eine Zunahme erfahren habe, und inwiefern der eingeschlagene Weg Aussicht auf weiteren Erfolg bieten würde. Die folgende, tabellarische Zusammenstellung enthält die Ergebnisse dieser Versuche.

Tabelle 4.

No.	Versuchsdauer	A	V	Abstand der Polspitzen	Menge des untersuchten Produktes	Cr-Gehalt in gr	Cr-Gehalt in Prozent
1	½ Std.	15	14	1,3 cm	0,1340 gr	0,0149	11,12
2	½ „	25	13	„ „	0,1450 „	0,0300	20,69
3	½ „	35	10	„ „	0,2067 „	0,0504	24,38
4	1 „	39	8	„ „	0,1278 „	0,0457	35,77
5	1½ „	38	9	„ „	0,1921 „	0,0692	36,02
6	2 „	39	8,5	„ „	0,1548 „	0,0546	35,27

Bei Vergleichung dieser Tabelle mit Tabelle 2 sehen wir, dass bereits der erste Versuch hier einen mehr als dreimal so grossen Prozentgehalt an Chrom aufweist, als der dortige erste, dass also mit der Reduzierung des Querschnittes des Stäbchens auf die Hälfte eine Verdreifachung des Metallgehaltes stattgefunden hat. Und in gleichem Sinne findet bei den übrigen Versuchen bis zum vierten mit wachsender Stromstärke eine stetige Zunahme an elementarem Chrom statt, um dann zum Stillstande zu kommen, obgleich nun abermals eine Erhöhung in der Stromstärke und eine Verlängerung der Versuchszeit erfolgte.

Die Erscheinungen im Apparate waren die gleichen wie bei den vorausgegangenen Versuchen. Mit der Temperatursteigerung machte sich wieder rasch eine Verdichtung des Oxydbeschlages auf den Wandungen des Kolbens be-

merkbar, wenn auch nicht in dem Masse, wie es bei der Verwendung der dicken Stäbchen der Fall war. Dahingegen änderte das Schmelzprodukt vom dritten Versuch ab sein Aussehen, indem sich mit wachsendem Gehalte an elementarem Chrom eine zunehmende Hellerfärbung bemerkbar machte. Das frühere metallisch glänzende Schwarz war einem stetig zunehmenden grauen Tone gewichen. Die bei den Versuchen 4 bis 6 gewonnenen Reguli besassen auf der Oberfläche einen Ueberzug von metallischem, silberglänzendem Chrom, der stellenweise eine gelbbraune Färbung aufwies. Der Kern, obgleich auch bedeutend heller gefärbt, war durchaus nicht von reiner metallischer Beschaffenheit, wie es ja auch die verzeichneten Analysen vollständig bestätigen. Da aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Versuchsresultaten mit unzweideutiger Sicherheit hervorgeht, dass ein ganz allmähliches Wachsen der Stromstärke in bestimmten Zeitabschnitten eine Zunahme des metallischen Chromgehaltes bedingt, so durfte mit Sicherheit angenommen werden, dass bei der Verwendung eines gleichen Verfahrens bei den dünnen Stäbchen noch bessere Erfolge zu erlangen seien. Und in der Tat trafen die gesetzten Erwartungen vollkommen ein. Hierüber gibt die folgende Zusammenstellung der in erwähntem Sinne durchgeführten Versuche den besten Bescheid.

Tabelle 5.

No.	1/4 Std.		1/4 Std.		1/4 Std.		1/4 Std.		Menge des untersuchten Produktes	Cr-Gehalt in gr	Cr-Gehalt in Prozent
	A	V	A	V	A	V	A	V			
1	15	14	25	11	35	10	40	9	0,1627 gr	0,1483	91,15
2	15	13,5	25	11	35	10	39	9,5	0,1795 „	0,1732	96,54
3	15	14	25	11,5	35	10,5	40	9	0,1556 „	0,1468	94,34

Elektrodenabstand bei allen Versuchen 1,3 cm.

Von viertel zu viertel Stunde wurde die Stromstärke gleichmässig erhöht, bis schliesslich 40 A. erreicht worden waren. Mit diesem, an der Grenze der Maximalbelastung der Maschine stehenden Werte wurde dann noch eine halbe

Stunde weiter gearbeitet. Die früher gemachten Beobachtungen über Erscheinungen im Apparat fanden keine weitere Ergänzung durch neue. Dahingegen aber besassen die nun gewonnenen Reguli ein bis in den Kern reichendes silberweisses, glänzendes, metallisches Aussehen. Auf den Bruchflächen zeigten sie eine ausgesprochene Krystallstruktur. In verdünnter Salzsäure von Zimmertemperatur lösten sie sich allmählich unter starker Wasserstoffentwicklung auf; in heisser Salzsäure dagegen erfolgte die Zersetzung stürmisch. In allen Fällen aber verblieb noch ein unlösbarer, pulveriger Rückstand von unreduziertem Oxyd, das eine schwarzgrüne Färbung und krystallinische Beschaffenheit zeigte. Wie nicht anders zu erwarten, war der Metallgehalt entsprechend dem Aussehen des Produktes ein sehr bedeutender und erreichte mit 96,54% sein Maximum. Ein solch hoher Metallgehalt berechtigte zu der Annahme, dass es durchaus möglich sei, durch entsprechende weitere Versuchsvariierung auch zu einem vollständig oxydfreien Chrom zu gelangen.

Betont muss nun hier noch werden, dass bisher während der ganzen Versuchsdauer die Stäbchen sich immer in der gleichen Lage zum Hochspannungsbogen befanden, und nur dann ein Nachstellen derselben erfolgte, wenn durch ein Zusammenschmelzen und Verdampfen des Oxydes diese Gefahr liefen, aus dem Wirkungsbereiche desselben herauszukommen.

Es verdient hier gleichzeitig erwähnt zu werden, dass die heisseste Zone der Hochspannungsflamme sich in der ersten Hälfte der ganzen Flammenhöhe befindet, wobei die Verbindungslinie der Elektrodenspitzen als Basis zu betrachten ist. Von dieser aus gerechnet betrug bei dem durchschnittlichen Elektrodenabstand von 1,3 cm je nach der Stromstärke die ganze Flammenhöhe etwa 0,5 bis 1,2 cm. Aus den bisher gemachten Beobachtungen geht hervor, dass die Reduktion dann vor allem schwierig von statten geht, wenn das Oxyd gleich zum Schmelzen kommt. Es wurde daher immer von jetzt ab das Chromoxydstäbchen ganz allmählich in den Hochspannungsbogen hineingedreht,

sodass also eine langsame, schrittweise Steigerung der Temperatur stattfand. Diese Manipulation wurde stets wiederholt, sobald eine Erhöhung der Stromstärke erfolgte. Durch das Vermeiden eines jeglichen schroffen Temperaturwechsels konnte eine ununterbrochene, gleichmässige Reduktion stattfinden. Das langsam sich abscheidende Metall hatte nie Gelegenheit eine zusammenhängende, dicke Schicht zu bilden, sondern konnte sich sofort wieder homogen mit dem vorhandenen Oxyd mischen, wodurch dessen einzelnen Teilchen Gelegenheit gegeben wurde, ebenfalls wieder mit dem nötigen Wasserstoff in Berührung zu kommen. Das unvermittelte, sprungweise Emporschnellen der Temperaturen dagegen bedingte natürlich auch eine plötzliche Desoxydation auf der Oberfläche der Oxydkugel, und da das metallische Chrom einen weit höheren Schmelzpunkt besitzt wie das Oxyd, so wird eine gleichmässige Mischung beider erheblich erschwert und je nach der Dicke der äusseren Metallschicht sogar unter Umständen unmöglich gemacht. Hierdurch sind die Bedingungen gegeben, die eine vollständige Reduktion ausschliessen könnten.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte gelangten die in Tabelle 6 zusammengestellten Versuche zur Ausführung.

Die Stäbchen wurden während der ersten 15 Minuten durch ganz langsames Hineinschieben in den Hochspannungsbogen zur hellsten Rotglut gebracht. Hierauf erfolgte

Tabelle 6.

No.	1/4 Std.		1/4 Std.		1/4 Std.		1/4 Std.		Menge des untersuchten Produktes	Cr-Gehalt in gr	Cr-Gehalt in Prozent
	A	V	A	V	A	V	A	V			
1	15	11	25	10	35	9	39	8,5	0,1495 gr	0,1493	99,94
2	15	11,5	25	10,5	35	9	40	7,5	0,1912 „	0,1908	99,79
3	15	12	25	10,5	35	9	38	8	0,1658 „	0,1657	99,95
4	15	11	25	10	35	8,5	40	8	0,1863 „	0,1862	99,95
Abstand der Elektrodenspitzen immer 1,3 cm.											

Erhöhung der Stromstärke auf 25 A., wobei der Stift dann allmählich in der Zeit von einer viertel Stunde der vollen Wirkung der Hochspannungsflamme bis zur Erreichung der hellsten Weissglut ausgesetzt wurde. Dann wurde nach Einschaltung von 35 A. das Stäbchen binnen 30 Minuten langsam bis ungefähr zur Hälfte seiner Länge zusammengeschmolzen. In diesem Zustande wurde es während einer weiteren halben Stunde bei 30 bis 40 A. dem vollen Einflusse der vorhandenen hohen Temperatur ausgesetzt.

Das erhaltene Metall zeigte sich von vollkommener Reinheit und frei von Oxyd. Es löste sich dementsprechend ohne Rückstand in HCl auf. Es besass alle die bekannten Eigenschaften des reinen Chroms. Nur in einer Beziehung machte es eine Ausnahme von dem nach dem Goldschmidtschen Verfahren gewonnenen Metall. Es löste sich nämlich langsamer und weniger stürmisch als dieses in verdünnter kalter HCl auf. Eine Erklärung für dieses Verhalten gibt der Umstand, dass das Goldschmidt'sche Chrom stets, wenn auch oft in analytisch kaum nachweisbaren Spuren, Aluminium und Silicium enthält.

Die erhaltenen Metallreguli wogen durchschnittlich 0,15 gr bis höchstens 0,2 gr, besassen einen schönen Silberglanz und zeigten auf den Bruchflächen eine ausgeprägte Krystallstruktur.

Fassen wir in einem kurzen Rückblick die wesentlichen Gesichtspunkte, die für die Gewinnung reinen, metallischen Chroms massgebend sind, zusammen, so finden wir, dass neben der Temperatur und der verwendeten Masse des Oxydes die Flüchtigkeit des letzteren einen ausschlaggebenden Faktor bildet. Bei einer nicht genügenden Berücksichtigung derselben wäre ein Erfolg vollständig ausgeschlossen gewesen. Die Hauptschwierigkeit beruhte eben darin, die Bedingungen zu finden, die allen diesen genannten Erscheinungen gleichmässig und entsprechend Rechnung tragen. Der besonderen Erwähnung bedarf noch ein Umstand, dessen Nichtbeachtung sonst ungünstige Resultate zeitigt. Es muss bei allen Versuchen ein kräftiger

Wasserstoffstrom verwendet werden. Geschieht dies nicht, so verdichtet sich der bei der Reduktion gebildete Wasserdampf noch vor Verlassen des Apparates in dessen oberen kühlen Teilen, sinkt an den Kolbenwandungen herunter und wird von aufsteigendem Wasserstoff wieder in den Flammenbogen gerissen. Infolge dieses Kreislaufes fände eine zunehmende Anreicherung von Wasserdampf statt, und die Reduktion käme durch Bildung von Gleichgewichtszuständen zum Stillstehen.

Hier anschliessend möchte ich noch berichten, dass der Metallgehalt des jeweiligen Schmelzproduktes in der Form des Cr_2O_3 bestimmt wurde. Als Fällungsmittel diente Ammoniak, das sich bei Innehaltung bestimmter Vorsichtsmassregeln gut bewährte. Die hiermit erzielten Resultate sollen gewöhnlich um einige Zehntelprozent zu hoch ausfallen, und zwar sind diese auf Rechnung eines Gehaltes an Alkalien und Kieselsäure zurückzuführen. Sind aber weder Alkalien in der Lösung, deren Chromgehalt bestimmt werden soll, noch in den zu verwendenden Reagentien enthalten, so können sie natürlich auch in keiner Weise bei der Bestimmung in Betracht kommen. Wird ferner die Fällung statt in einem Becherglase in einer guten Berliner Porzellanschale vorgenommen, so ist auch die Gefahr eines Kieselsäureeinschlusses auf ein Minimum reduziert. Ferner ist, wie bekannt, die Fällung stets in der Siedehitze und bei Gegenwart einer genügenden Menge von Chlorammon oder Ammoniumnitrat mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak vorzunehmen. Es wird dann alles Chrom als Hydroxyd niedergeschlagen. Wie bei allen kolloidalen Niederschlägen, so muss auch hier das Dekantieren und Auswaschen unter Beachtung gewisser Vorsichtsmassregeln durchgeführt werden. Wichtig ist, dass die Waschflüssigkeit immer heiss verwendet wird; ferner, dass ihr zur Vermeidung einer Hydrosolbildung stets etwas Ammoniumnitrat und einige Tropfen NH_3 zugefügt werden. Eine sechsprozentige heisse NH_4NO_3-Lösung mit etlichen Tropfen NH_3 versetzt, ist für solche Zwecke sehr geeignet. Auf

einen Umstand, der mir nicht ganz unwichtig erscheint, möchte ich noch aufmerksam machen. Es empfiehlt sich vor Gebrauch des Filters, dieses immer wieder mit der vorerwähnten heissen Lösung zu befeuchten Auf diese Weise bleibt man in den meisten Fällen vor der oft gerade beim ersten Verwenden des Filters auftretenden unangenehmen Erscheinung des Durchgehens des Niederschlages bewahrt.

Ehe ich meine Ausführungen über die mögliche Gewinnung des Chroms aus seinem Oxyd durch Reduktion mittels Wasserstoffs in der Hochspannungsflamme beende, möchte ich noch auf eine Nebenerscheinung zurückkommen, die bereits bei den Versuchen, die $5^1/_2$ mm dicken Chromstifte zur Reduktion zu bringen, erwähnungsweise gestreift wurde. Es hatte sich daselbst bei der Verwendung hoher Stromstärken eine auffällige Veränderung in der Färbung des Oxydbeschlages der Kolbenwandungen gezeigt. Der vordem reine, grüne Ton war einem schmutziggrünen gewichen. Dieser Farbenwechsel liess auf eine, mit dem Chromoxyd vorgegangene Veränderung schliessen. Es lag der Gedanke nahe, dass es sich um die Bildung von Chromoxydul handle. Um eine Bestätigung dieser Vermutung zu erlangen und gleichzeitig, wenn irgend möglich, auch die Entstehungsbedingungen des Chromoxydules klar zu legen, wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

Chromoxydul.

Um über die Bildungsbedingungen des Chromoxyduls feste Anhaltspunkte zu gewinnen, erschien es am vorteilhaftesten, in der Art vorzugehen, dass von Versuch zu Versuch die Stromstärke erhöht wurde. Gleichzeitig fand natürlich auch die Stärke des Wasserstoffstromes jeweilig die entsprechende Beachtung.

I. Versuche bei 15 A. und 10 V. Versuchsdauer je $^1/_4$ Stunde.

a) Versuch mit starkem Wasserstoffstrom :

Es zeigte sich nur ein leicht schmutziggrüner Anflug auf den Elektrodenspitzen.

b) Versuch mit schwachem Wasserstoffstrom:

Die Elektrodenspitzen hatten sich mit einem dünnen dunkelgrünen Ueberzug bedeckt.

II. Versuche mit 25 A. und 9,5 V. Versuchsdauer 1/4 Stunde.

a) Versuch mit starkem Wasserstoffstrom:

Auf den Iridiumspitzen und Kupferhaltern hatte sich ein starker, schmutziggrüner Beschlag gebildet, die Kolbenwandungen hingegen waren mit einem sehr dünnen, gelbbraunen Beschlag belegt

b) Versuch mit schwachem Wasserstoffstrom:

Die Ueberzüge auf den Elektroden wie auf den Innenseiten des Apparates besassen die rein grüne Chromoxydfärbung.

III. Versuche mit 35 A. und 8 V. Versuchsdauer 1/4 Stunde.

a) Versuch mit starkem Wasserstoffstrom:

Die Beschläge hatten sich zusehends verstärkt, besonders auf den Kolbenwandungen und besassen einen fast reinen, gelbbraunen Ton.

b) Versuch mit schwachem Wasserstoffstrom:

Die Erscheinungen waren wieder die gleichen wie unter IIb, nur dass eine Zunahme der Dicke sämtlicher Ueberzüge verzeichnet werden konnte.

IV. Versuche mit 40 A. und 8 V. Versuchsdauer 1/4 Stunde.

a) Versuch mit starkem Wasserstoffstrom:

Der rein gelbbraun gefärbte Beschlag trat auf den Wandungen des Apparates in solcher Stärke auf, dass bei entsprechender Verlängerung der Versuchszeit Aussicht bestand, genügend Material für eine Untersuchung zu erhalten.

b) Versuch mit schwachem Wasserstoffstrom:

Dieser brachte das gleiche Resultat wie alle bisherigen mit schwachem H-Strome ausgeführten Versuche. Es war nur eine weitere Zunahme in der Dicke des reinen grünen Beschlages zu konstatieren.

Die Entstehung des Chromoxydules begünstigen also möglichst hohe Temperaturen und ein recht kräftiger Wasserstoffstrom.

Das für meine Untersuchungen benötigte Material stellte ich mir daher auf folgende Art und Weise her:

Ein $5^1/_2$ mm dicker und etwa 5 cm langer Chromoxydstift, wie er auch bei den eben erwähnten Orientierungsversuchen Verwendung fand, wurde sofort bei 40 A. und 8 V. der Einwirkung der Hochspannungsflamme ausgesetzt und während des ganzen Versuches dann beständig zwischen den Elektroden auf und ab bewegt. Durch diese Behandlungsweise kam das in glutflüssigem Zustande sich befindliche Oxyd beständig mit einem grossen Ueberschusse von frischem H in Berührung, das eine rasche Bildung von Oxydul sehr begünstigte. Ich konnte dabei die Beobachtung machen, wie sich die geschmolzene Oxydkugel beständig aufblähte und dann Dämpfe ausstiess, die sich auf den Kolbenwandungen festsetzten. Im Laufe einer Stunde war es möglich, auf diese Weise 0,06—0,07 gr des Produktes zu gewinnen. Es zeigte sich als braungelbes, flockiges Pulver, das auf ein Platinblech gebracht und nur wenig erhitzt, sofort zu grünem Oxyd verglimmt. In Wasser oder verdünnten Säuren löst es sich weder in der Kälte noch in der Hitze, sondern geht nur rasch in das Oxyd über. In trockenem Zustande der Luft ausgesetzt, verwandelt es sich erst im Laufe mehrerer Stunden vollständig in das Oxyd.

Zur Feststellung der Reinheit des erhaltenen Oxyduls konnte einfach die Gewichtszunahme benützt werden, die beim Verglimmen an der Luft erfolgte. Drei mit verschiedenen Proben vorgenommene Bestimmungen ergaben die folgenden Zahlen:

No.	Menge des untersuchten Produktes	CrO-Gehalt in gr	CrO-Gehalt in Prozent
1	0,2034 gr	0,1710	84,10
2	0,1554 „	0,1409	90,66
3	0,1601 „	0,1226	76,59

Da die Herstellung des reinen Produktes eine vollständige Aenderung der Apparatur bedingt hätte, so verzichtete ich vorläufig auf die Gewinnung eines oxydfreien Oxyduls.

II.

Molybdän.

Im Gegensatz zum Chrom kann das Molybdän leicht durch Reduktion seiner Oxyde mittels Wasserstoffes metallisch erhalten werden. Denn es bedarf hierbei nur einer Temperatur, wie sie bei heller Rotglut besteht. Angesichts dieser Tatsache ging mein Bestreben weniger dahin, bereits Bekanntes nur durch eine andere Versuchsanordnung zu bestätigen, sondern konzentrierte sich vielmehr darauf, ein vollständig reines und geschmolzenes Produkt zu erlangen.

Das nach den bekannten Darstellungsweisen gewonnene Molybdän ist in den seltensten Fällen vollständig rein. Selbst wenn das Oxyd auf die bisherige Weise mit H reduziert wird, so enthält es meistens noch mehr oder weniger grosse Mengen von Molybdänsauerstoffverbindungen.[1]) Erfolgt die Gewinnung des Molybdäns nach dem Verfahren von Moissan, so findet sich auch bei Aufwendung grösster Sorgfalt doch immer Kohlenstoff im Endprodukte vor. Auch nach den Vorschriften von Goldschmidt lässt sich kein vollständig reines Metall erzielen, da es stets einen geringen Gehalt an niederen Oxyden und Aluminium aufweist.

Nach den bei Chrom erzielten guten Resultaten durfte ich die Hoffnung hegen, ein Material zu gewinnen, das Anspruch auf vollkommene Reinheit zu erheben vermochte. Natürlich konnten nicht alle Bedingungen, die sich für die Gewinnung des reinen Chroms aus dem Oxyd als ausschlaggebend erwiesen, vollständig ohne Aenderung auf das Molybdän übertragen werden.

Das zu reduzierende Produkt gelangte wieder in Form von Stäbchen zur Verwendung. Zu deren Herstellung wurde ein Trioxyd benützt, wie es vollkommen rein käuflich leicht

[1]) Liechti und Kempe. An. d. Ch. u. Ph. 169, 345. Mayer und Haas, B. B. 6, 991.

zu erhalten ist. Da es bei Rotglut bereits schmilzt, so machte ich den Versuch, die benötigten Stifte einfach zu giessen. In der Tat gelang es mir auch, diese auf solche Weise in beliebiger Dicke zu erhalten. Das geschmolzene Oxyd wird hierbei einfach in einem dünnen Strahl auf ein mit einer etwa 4 mm tiefen und gleich breiten, aber nach unten sich verengenden Rinne versehenes, dickeres Kupferblech gegossen. Je nach der Neigung des letzteren lassen sich mit einiger Uebung Stifte von beliebig gewünschtem Durchmesser erzielen. Sobald Erkalten erfolgt, lassen sie sich leicht aus der Rinne nehmen und stellen ein strahliges, gelbgraues Produkt von genügender Widerstandsfähigkeit dar.

Meinen Zwecken am dienlichsten zeigten sich auch hier wieder Stäbchen von durchschnittlich 3 mm Dicke, Probeweise gelangten zuerst solche von 5 mm Durchmesser zur Verwendung. Aber diese bewährten sich nicht, da sich stets herausstellte, dass der Kern nie vollständig reduziert wurde. Er enthielt immer noch niedere Oxyde, deren Gegenwart durch eine intensiv schwarz-blaue Färbung bekundet wurde. Doch auch die ersten Versuche mit den drei mm langen Stäbchen ergaben keine befriedigenden Resultate. Denn wurden diese sofort der vollen Wirkung des Hochspannungsbogens ausgesetzt, wobei schon eine Stromstärke von 15 A. und 15 V. genügte, so erfolgte unter Funkensprühen, hellem Aufleuchten und Aureolenbildung an den Elektrodenspitzen ein vollständiges Verdampfen und Abschmelzen des Materials, wobei sich die Kolbenwandungen und Elektroden mit einem schönen blauen Beschlag von $Mo_3 O_8$ bedeckten.

Es wurde hier, wie in allen folgenden Fällen stets ein starker Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet.

Die unangenehme Erscheinung der leichten Flüchtigkeit und Schmelzbarkeit des $Mo O_3$ bei noch verhältnismässig niedriger Temperatur mussten natürlich entsprechend berücksichtigt werden, wenn die Versuche von Erfolg begleitet sein sollten. Da das $Mo_3 O_8$ bei höheren Temperaturen weniger leicht verdampft wie das $Mo O_3$, so konnte der

genannte Uebelstand vermieden werden, wenn das letztere vorsichtig in das erstere übergeführt wurde.

Dies wurde in der Weise erreicht, dass man den unteren Teil des Stäbchens bei 15 A. und 15 V. der Hochspannungsflamme so nahe brachte, dass er gerade schmolz. Ein auftretender fahler Schein, dessen gleichmässiges Leuchten durch ausgesprühte Funken unterbrochen wurde, zeigte den Eintritt der Reaktion. Sobald diese Erscheinung nachliess und sich ein Zustand der Dickflüssigkeit an der geschmolzenen, blau-schwarz gefärbten Masse bemerkbar machte, was ungefähr nach 10 Min. geschah, wurde der Stift weiter in den Bogen hineingedreht und die Stromstärke auf 25 A. und 12 V. erhöht. Sofort trat, wenn auch in abgeschwächtem Masse, wieder ein Leuchten und Funkensprühen ein. Drohte die Reaktion zu lebhaft zu werden, und machte sich eine Neigung zum Abtropfen und Verdampfen des Materials bemerkbar, so regulierte man den Vorgang einfach durch ein momentanes Höherstellen des Stäbchens, um dieses dann später bei eingetretener Beruhigung wieder langsam herunterzudrehen. Während 20 Minuten wurde der Versuch in diesem Sinne weitergeführt. Das dem Apparate dann entnommene Stäbchen bestand aus zwei, schon rein äusserlich ziemlich scharf voneinander unterscheidbaren Hälften. Die erste zeigte eine kompakte Beschaffenheit und eine schwarzblaue Färbung und setzte sich aus einem Gemisch nicht reduzierter, niederer Oxyde zusammen. Die zweite hingegen war vollständig porös, kantig, hellstahlgrau und von metallischem Aussehen. Die einzelnen Teile hatten sich hier zu lockeren Gefügen vereint, die stellenweise durch Sinterung fester miteinander verbunden waren, und zu deren Zerkleinerung es eines kräftigen Druckes bedurfte.

Nur der unterste Teil des Stiftchens, der zuerst und am längsten in der Hochspannungsflamme sich befunden hatte, unterschied sich vom soeben beschriebenen durch eine kleine Kuppe von sehr fest gesintertem und oberflächlich leicht angeschmolzenem Metall, und besass einen starken, dem metallischen Silber ähnlichen Glanz.

Abgesehen von dem soeben beschriebenen Teile zeigte der übrige, metallisch aussehende Rest des Stäbchens beim Pulvern Einschlüsse von blauem, noch nicht reduziertem Oxyde; ein Beweis, dass die Temperatur noch nicht die zur durchgreifenden Reduktion nötige Höhe erreicht hatte.

Die bisher angeführten Versuche zeigten, dass der eingeschlagene Weg zur Gewinnung eines reinen Metalls der richtige sei, und dass es nur noch darauf ankomme, eine entsprechende Temperatursteigerung vorzunehmen. So wurden bei den folgenden Versuchen die erwähnten Anfangsbedingungen beibehalten, nur dass dann nach der ersten halben Stunde eine weitere Erhöhung der Stromstärke auf 35 A. und 10 V, erfolgte. Hiermit trat gleichzeitig auch ein intensives, blendend helles Leuchten des Stäbchens an seinen der Einwirkung der Hochspannungsflamme ausgesetzten Enden ein. Nach Verlauf von 30 Min. wurde dann das Reduktionsprodukt dem Apparate entnommen. Rein äusserlich betrachtet war nur insofern eine Veränderung wahrzunehmen, als die schärfsten Kanten und Ecken des Stiftes deutlich angeschmolzen waren und dadurch die Bildung sehr kleiner, silberglänzender Reguli veranlasst hatten. Der rein metallische, etwa 1 cm lange Teil des Stäbchens wog durchnittlich 0,25—0,3 gr.

Die Untersuchung von vier in beschriebener Weise erhaltenen Proben bestätigte, dass es gelungen war, vollständig reines Molybdän zu gewinnen.

Da mein Bestreben, wie bereits eingangs erwähnt, aber auch darauf hinausging, ein geschmolzenes, regulinisches Metall zu erhalten, so musste ich bei den weiteren Versuchen vor allem auch darauf bedacht sein, durch entsprechende Temperatursteigerung der Lösung dieser Aufgabe näher zu kommen.

Tabelle 1.

No.	Elektroden-Abstand	10 Min.		20 Min.		30 Min.		Menge des untersuchten Produktes	Mo-Gehalt in gr	Mo-Gehalt in Prozent
		A	V	A	V	A	V			
1	1,3 cm	15	15	25	12	35	9	0,1573 gr	0,1567	99,62
2	1,3 „	15	16	25	13	35	11	0,1832 „	0,1827	99,72
3	1,3 „	15	15 5	25	12	35	10,5	0,1912 „	0,1906	99,68
4	1,3 „	15	15	25	11	35	10	0,1934 „	0,1930	99,81

Ich suchte dieses Ziel vorerst durch einfache Erhöhung der Stromstärke von 35 A. auf 40 A. zu erreichen, wobei die Elektrodenentfernung die gleiche wie früher, 1,3 cm, war. Aber das eingebrachte Molybdänstäbchen zeigte hierbei noch keine grössere Neigung zu schmelzen. Abgesehen von den bereits bei 35 A. konstatierten, leicht angeschmolzenen, scharfen Kanten und Ecken war trotz einstündiger Versuchsdauer keine weitere Veränderung mit dem Stäbchen vorgegangen.

Es schien demzufolge, als ob der Wasserstoff wegen seiner grossen Wärmekapazität und Leitfähigkeit einen Teil der Schuld am Misslingen dieser Versuche trage. Aber auch eine Abschwächung des Wasserstoffstromes, um die Wärmeentziehung zu vermindern, zeitigte keine besseren Resultate.

Da aber bei den Ausführungen über Chrom an entsprechender Stelle bereits erwähnt wurde, dass eine Vergrösserung des Elektrodenabstandes praktisch bei meiner Versuchsanordnung nicht die gewünschte Temperaturerhöhung herbeiführte, weil ein fast immerwährendes, unruhiges Hin- und Herspringen des Hochspannungsbogens zu beobachten war, sobald das Oxydstäbchen in seinen Bereich gelangte, und fernerhin keine Konzentrierung des Wärmeeffektes auf einen Punkt ermöglicht werden konnte, so musste ein Vorgehen in diesem Sinne ausser Betracht fallen. Um jedoch unter allen Umständen sicher zu gehen, wurden dennoch einige Versuche unter beständiger Vergrösserung des Elektrodensabstandes von 1,3 cm bis 3,5 cm (max.) und mit einer konstanten Stromstärke von 34 A. bis 35 A., wobei die Spannung von 10 V. auf 25 V. anstieg, vorgenommen. Wie zu erwarten war, und trotz der Verwendung eines sehr schwachen Wasserstoffstromes schmolzen die Metallstifte nicht und zeigten sich auf der Oberfläche ebenfalls gegen früher nicht stärker verändert. Hinzuzufügen wäre hier noch, dass der Elektrodenabstand von 3,5 cm, sowie die Stromstärke von 35 A. nicht überschritten werden durften, wenn man trotz der intensivsten Kühlung der aus dem Kolben herausragenden Elektroden-

enden nicht Gefahr laufen wollte, binnen kürzester Frist den Apparat undicht zu erhalten, da die Korke infolge der erzeugten beträchtlich grösseren Wärmemengen rasch schwanden und verkohlten.

Selbst bei den soeben angegebenen Bedingungen durfte höchstens 10 Minuten gearbeitet werden.

Um aber zu einer rationellen Ausnützung der wirklich erzielbaren Wärmeeffekte zu gelangen, schien es mir am vorteilhaftesten, die Metallstäbchen nun selbst als Elektrodenspitzen zu verwenden.

Auf diese Weise wurde eine weitgehende Konzentration der wachsenden Wärmemengen auf je einen Punkt ermöglicht, während gleichzeitig ein grösserer Verlust derselben durch Leitung vermieden wurde.

Die sich nun anreihenden Versuche, wobei mit einem Elektrodenabstand von 1,3 cm und einer Stromstärke von 40 A. nnd 9 V. Spannung begonnen wurde, zeigten, dass erst bei einer gegenseitigen Entfernung der Spitzen von 3,5 cm und 35 A. und 26 V. eine Veränderuug mit ihnen vorgehe, und zwar zeigten sie sich angeschmolzen und bildeten blanke, silberglänzende Flächen. Aber zur Bildung eines Regulus wollte es nicht kommen.

Ohne zu einer vollständigen Aenderung der Versuchsanordnung und Apparatur schreiten zu müssen, konnten nur noch Versuche im Vakuum in betracht kommen. Inwiefern nun diese ein Schmelzen des Metalles begünstigen würden, vermochten erst in erwähntem Sinne ausgeführte Experimente zu zeigen.

Wie jedoch zu erwarten war, konnten die einfachen, aus mit Gewinde versehenen Kupferdrähten bestehenden Elektroden nicht mehr verwendet werden. Denn trotz der Benützung nur ausgesucht guter Korke und einer auf das sorgfältigste vorgenommenen Bohrung, drang beim Evakuieren bereits nach kürzester Frist längs der Gewindegänge Luft in das Innere des Apparates. Um dies zu vermeiden, wurde auf der einen Seite für die Zuführung des Stromes ein glatter 5 mm dicker Kupferdraht gewählt, der

dann während der ganzen Versuchsdauer stets in der gleichen Stellung gelassen wurde. Die bewegliche Elektrode der anderen Seite wurde durch einen glattwandigen, innen mit einem sehr genau gearbeiteten Gegengewinde versehenen Zylinder geführt. Eine hiermit verbundene Stopfbüchse, die mit feinfaserigem, graphitiertem, festgepresstem Asbest gefüllt war, sorgte für die entsprechende Abdichtung. Um auf alle Fälle bei einem eventuellen Undichtwerden gegen das Eindringen von Luft geschützt zu sein, wurde der Stopfbüchse noch eine abschraubbare, gut anschliessende Metallkapsel aufgesetzt, in der sich während der Versuche immer Wasserstoff unter Druck befand. Die Bewegungsfreiheit dieser Zuführung war der Art bemessen, dass ein maximaler gegenseitiger Abstand der Elektroden von 3 cm erreicht werden konnte.

Eine am äusseren Ende der beweglichen Kupferelektrode angebrachte Hartgummischeibe, die sich beim Drehen längs eines kleinen Massstabes bewegte, gestattete die Bestimmung der jeweiligen Polabstände.

Zum Einbringen der Metallstifte in den Kolben, soweit dies von oben her geschah, bediente ich mich eines Apparates von gleicher Beschaffenheit mit dem einzigen Unterschied, dass dessen unteres Ende mit einer Oese versehen war zu dem Zwecke der Befestigung der Stäbchen mittels eines Platindrahtes.

Die Wasserstoffzuführung fand wie bisher durch den unteren Kolbenhals statt, nur war das Einleitungsrohr, um einen absolut sicheren Verschluss zu erhalten, mit einem eingeschliffenen Glashahn versehen. Das Ableitungsrohr war ebenfalls wieder am oberen Arm des Apparates seitlich angeschmolzen und stand mittels eines Saugschlauches mit einem Manometer und einer Saugpumpe in Verbindung. Um beim Evakuieren einem eventuellen Eindringen von Wasserdampf aus der Wasserluftpumpe vorzubeugen, wurden zwei mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Absorptionsflaschen eingeschaltet. Wurde für allseitigen, dichten Abschluss gesorgt, so konnte man ein Vakuum von durch-

schnittlich 13 bis 14 mm erreichen, doch hielt dieses bei Ingangsetzung eines Versuches nicht länger als 10, höchstens 15 Min. an, da durch die hohe Temperatur ein Schwinden der Korke stattfand. Das Manometer sank dann langsam während weiterer 10 Min. um 30 bis 40 mm. Jedoch hätte der Zeitraum von 10 Min. genügt, um ein Schmelzen des Metalles herbeizuführen, wenn es unter den gegebenen Verhältnissen überhaupt möglich gewesen wäre. Denn es zeigte sich bei zunehmendem Vakuum ein sehr schnelles Sinken der Temperatur, so dass es vollständig ausgeschlossen war, geschmolzenes Molybdän auf diese Weise zu erhalten. Das Fallen der Temperatur konnte vor allem an der rasch abnehmenden Lichtemission des Stäbchens wahrgenommen werden, die bei einem Vakuum von 40—30 mm fast vollständig aufhörte.

Wie auch Vakuum und Stromstärke variiert wurden, nie konnte auch nur ein Anschmelzen des Metalls wahrgenommen werden, ein Beweis, dass die Temperatur zu rasch abnahm, um im Sinken des Schmelzpunktes ein entsprechendes Aequivalent zu finden, das das Schmelzen begünstigen konnte. Wurden die angesinterten Molybdänstäbchen selbst an Stelle der Iridiumspitze eingesetzt, so trat, solange ein Vakuum herrschte, ebenfalls keine Veränderung in ihrem Aussehen ein.

Es wäre unter den gegebenen Verhältnissen unmöglich gewesen, auf dem hier zuletzt eingeschlagenen Wege zum Ziele zu gelangen, wenn mir nicht eine Beobachtung zu gute gekommen wäre, die ich anlässlich eines Versuches, bei dem die Verschlusskorke undicht geworden waren, machte. Durch das hierdurch ermöglichte Eindringen von Luftsauerstoff in den evakuierten Raum ging sofort eine Veränderung mit den als Elektrodenspitzen verwendeten Molybdänstäbchen vor. Sie schmolzen unter der Mithilfe der bei der Oxydation frei werdenden Wärme und stiessen wirbelnde Dämpfe aus. Dieser ganze Vorgang wurde von blendenden Lichterscheinungen begleitet. Es ist nun klar, wenn man diesen Augenblick sofort zur Einleitung einer

Gegenreaktion mittels Wasserstoffs benützt, ehe noch eine zu weitgehende Oxydation stattgefunden hat', so wird man, da durch die vor sich gehende Reduktion und der damit verbundenen Wasserbildung abermals eine gewisse Wärmemenge frei wird, die voraussichtlich eine nochmalige Temperatursteigerung zur Folge hat, Metall in geschmolzenem Zustande erhalten. Die unter Beobachtung dieses Gesichtspunktes angeführten Versuche ergaben eine volle Bestätigung der gemachten Annahme.

Um die geringfügige Menge von Sauerstoff zu erlangen, wie sie die Einleitung einer oberflächlichen Oxydation benötigte, wurde einfach in der Weise verfahren, dass der Kolben nur soweit abgedichtet wurde, wie es erforderlich war, um ein Vakuum von etwa 50 mm zu erhalten. Die Iridiumspitze der nicht beweglichen Elektrode wurde durch ein angesintertes Molybdänstiftchen von etwa 1 bis $1^1/_2$ cm Länge ersetzt. Nachdem dann alle Luft durch einen kräftigen Wasserstoffstrom aus dem ganzen Apparate verdrängt worden war, wurde bei einer Elektrodenentfernung von 1,3 cm ein Strom von 38—40 A. und 9—12 V, durch den Kolben geschickt. Hierauf erfolgte eine Unterbrechung der Wasserstoffzufuhr, und gleichzeitig wurde mit dem Evakuieren begonnen.

Als das Barometer ein Vakuum von ungefähr 100 mm anzeigte, was in kürzester Zeit geschah, traten wieder die bereits beschriebenen Erscheinungen im Kolben auf, verbunden mit der entsprechenden Aenderung des Molybdänstiftes. Binnen weniger Sekunden war dieser an der Spitze zu einem kleinen Regulus geschmolzen. Sofort wurde dann durch einen kräftigen Wasserstoffstrom die Gegenreaktion eingeleitet. Augenblicklich verschwanden die Dämpfe, die sich bei der vorübergehenden Oxydation gebildet hatten, und zugleich erstarrte das geschmolzene Ende des Molybdänstäbchens zu einem silberglänzenden, kleinen Metallregulus.

Noch verschiedene, auf die nämliche Weise ausgeführte Versuche brachten stets gleich günstige Resultate. Die so erhaltenen, kleinen Metallreguli wogen durchschnittlich

0,01—0,03 gr. Ihre Untersuchung zeigte, dass sie vollständig rein und oxydfrei waren.

Tabelle 2.

Menge des untersuchten Produktes	Mo-Gehalt in gr	Mo-Gehalt in Prozent
0,1231 gr	0,1227	99,67
0,1145 „	0,1142	99,74

Es ist also mittelst meiner Versuchsanordnung unter Einhaltung der erwähnten Bedingungen möglich, reines geschmolzenes Molybdän zu erhalten. Dass es nicht gelang, grössere Metallreguli zu gewinnen, lag an der Beschaffenheit des Glaskolbens und seiner Armierung, die eben nur eine Temperatursteigerung bis zu einem gewissen Grade zulassen. Man kann aber annehmen, dass der eingeschlagene Weg als solcher, verbunden mit einer entsprechenden Modifikation des Apparates, sich sehr wohl dazu eignen dürfte, vollständig reines und geschmolzenes Molybdän auch in etwas grösseren Mengen zu gewinnen. Besonders dann dürfte sich dieses Verfahren empfehlen, wenn es sich um ein eingehenderes Studium der physikalischen Eigenschaften dieses Metalles handelt.

Ehe ich meine Ausführungen über Molybdän abschliesse, möchte ich noch den Analysengang, wie er sich für die Bestimmung des Metallgehaltes des gewonnenen Schmelzproduktes als geeignet erwies, erwähnen.

Das abgewogene Metall wurde in heisser Salpetersäure gelöst; die Lösung dann mit einem grösseren Ueberschuss von Ammoniak gesättigt. Hierauf wurde in der Wärme während 2—3 Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet, um alles Ammoniummolybdat in das Ammoniumsulfomolybdat überzuführen. Mittels verdünnter, überschüssiger Schwefelsäure wurde nun das letztere in das Trisulfid verwandelt. Sobald dann aller Schwefelwasserstoff vertrieben worden war, wurde der Niederschlag, der stets Schwefel enthielt, auf einem gewogenen, und bei 105° getrockneten Filter

gesammelt und mit heissem, schwefelwasserstoffhaltigem Wasser mehrmals ausgewaschen, bis keine Schwefelsäure mehr im Filtrate nachzuweisen war. Filter nebst Inhalt wurden hiernach bei 105° bis zu konstantem Gewichte getrocknet. Dann wurde ein abgewogener Teil des Trisulfides mit Wasserstoff bei schwacher Rotglut im Rosetiegel reduziert. Das so erhaltene, reine Molybdändisulfid bildete nun die Wägungsform für die Metallbestimmungen. Die auf diese Weise gewonnenen Resultate konnten durchschnittlich ziemlich befriedigen; doch muss bemerkt werden, nur dann, wenn bei der Reduktion nicht zu stark geglüht wurde.

Die ständig um etliche Zehntelprozent schwankenden Analysenresultate dürfen sowohl der Flüchtigkeit des Sulfides, wie auch dessen Reduzierbarkeit durch Wasserstoff bei höheren Temperaturen zugeschrieben werden.

III.

Wolfram.

Leichter noch wie das Molybdän lässt sich das Wolfram durch Glühen seiner Oxyde und Chloride im Wasserstoffstrome metallisch gewinnen. Wird mit der entsprechenden Sorgfalt hierbei verfahren, so erhält man auch ein vollständig reines Produkt, allerdings nie geschmolzen, sondern immer nur als Pulver oder in Form kleiner stahlgrauer Krystallblättchen. Auch nach dem Verfahren von Moisson und Goldschmidt hat man versucht, reines, geschmolzenes Metall zu erlangen, doch ist dies bis jetzt noch nicht gelungen, Nach Stavenhagen [1]) jedoch soll es möglich sein, reines, aluminiumfreies, durchgeschmolzenes, regulinisches Wolfram zu gewinnen, wenn dem anzuzündenden Gemisch von Wolframtrioxyd und Aluminiumfeile flüssige Luft hinzugefügt wird, wobei dann Sorge zu tragen ist, dass das ganze Gemenge tüchtig verrührt wird, ehe die Entzündung eingeleitet wird.

Trotzdem, wie erwähnt, es durchaus nicht schwierig ist, reines elementares Wolfram mittels Wasserstoffs aus seinem Oxyde darzustellen, so erschien es mir doch der Mühe wert, festzustellen, ob meine Versuchsanordnung nicht doch im Stande wäre, irgend welche Vorteile in praktischer Hinsicht für die Gewinnung des Metalles zu bieten. Gleichzeitig verband ich auch damit die Hoffnung, durch entsprechende Variierung der Versuchsbedingungen das Metall geschmolzen zu erhalten.

Das für meine Versuche benötigte, reine Wolframtrioxyd verschaffte ich mir durch Fällen desselben mit konzentrierter Salpetersäure aus einer reinen, heissen Natriumwolframatlösung. Der Niederschlag wurde dann mit einer heissen, leicht angesäuerten 10%igen Ammoniumnitratlösung

[1]) B. B. 32, 3064.

dekantiert und schliesslich abgenutscht. Durch vier- bis fünfmaliges Auflösen mit konzentriertem Ammoniak und entsprechend wiederholtes Fällen mit konzentrierter Salpetersäure, sowie durch sorgfältiges Dekantieren konnte ein natriumfreies Produkt erhalten werden. Dieses dann getrocknet, pulverisiert und geglüht bildet das fertige Material für die Herstellung der Stäbchen. Noch die kleinsten Beimengungen von Natriumsalz verleihen dem sonst reinen Niederschlag eine grünliche Färbung. Aber auch das völlig natriumfreie, gefällte Trioxyd ist nach starkem Glühen nie mehr rein gelb, sondern besitzt stets einen leichten, grüngelben Ton.

Die Stäbchen für die anschliessenden Versuche wurden in der bereits bei Chrom ausführlich erörterten Weise dargestellt. Sie besassen nach dem Glühen eine weit grössere Festigkeit wie die Chromoxydstifte. Mit Vorteil wurden wieder solche von 3 mm Durchmesser verwendet. Einige, zuerst mit $5^1/_2$ mm dicken Stäbchen ausgeführte Versuche zeigten, dass meistens keine durchgreifende vollständige Reduktion stattgefunden hatte, wie man an den noch vorhandenen Einlagerungen von unverändertem Oxyd erkennen konnte.

Da das Wolframtrioxyd im Gegensatz zum Molybdäntrioxyd erst bei bedeutend höheren Temperaturen flüchtig ist, so konnte man unbedenklich schon sofort bei Beginn der Versuche mit grösseren Stromstärken operieren. Und es zeigte sich dies in der Tat insofern als sehr vorteilhaft, als man auf solche Weise imstande war, innerhalb einer Stunde etwa 1,5 bis 2 gr zwar vollkommen reines, aber allerdings ungeschmolzenes Wolfram zu gewinnen.

Um zu erwähntem Resultate zu gelangen, wurde in der Weise verfahen, dass das Oxydstäbchen sofort der Einwirkung eines Stromes von 40 A. und 8 V. ausgesetzt wurde. Augenblicklich trat eine kräftige Reaktion ein, die sich sowohl durch die vollständige Aenderung der Farbe des Oxydes, wie auch durch ein flakerndes, blendendes Aufleuchten der Hochspannungsflamme zu erkennen gab. Sobald sich diese beruhigt hatte, strahlte das glühende Ende

des Stäbchens ein gleichmässiges, intensives weisses Licht aus. Nun wurde das Stiftchen im Laufe von 10 Minuten langsam, vollständig in den Hochspannungsbogen eingebracht und hierauf noch weitere 10 Minuten dessen Einwirkung überlassen.

Das auf diese Weise erhaltene Produkt stellte ein dunkelgraues Pulver von vollkommen homogener Beschaffenheit dar und erwies sich bei der Untersuchung als durchaus reines Metall. Noch eine Reihe weiterer Analysen von Wolfram, das nach erwähntem Verfahren dargestellt wurde, ergab stets gleich günstige Resultate. Eine übersichtliche Zusammenstellung dieser Ergebnisse findet sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle.

No.	Versuchs-dauer	Abstand der Elektroden	A	V	Menge des untersuchten Produktes	W-Gehalt in gr	W-Gehalt in Prozent
1	20 M.	1,3 cm	40	8,5	0,1610 gr	0,1598 gr	99,34 %
2	„ „	„ „	39	9	0,1796 „	0,1788 „	99,56 „
3	„ „	„ „	40	8	0,1588 „	0,1579 „	99,44 „
4	„ „	„ „	40	8,5	0,1813 „	0,1804 „	99,50 „
5	„ „	„ „	39	9	0,1762 „	0,1751 „	99,37 „
6	„ „	„ „	39	9,5	0,1975 „	0,1964 „	99,45 „

Es konnte jedoch in keinem Falle bei Wolfram auch nur ein leichtes Anschmelzen oder oberflächliches Sintern der einzelnen Metallteilchen wie bei Molybdän unter analogen Versuchsbedingungen bemerkt werden. Es ist das ein sicherer Beweis, dass der Schmelzpunkt des ersteren wesentlich höher liegt als der des letzteren. Dementsprechend waren auch die Versuche, das Metall zum Schmelzen zu bringen, dadurch, dass die Iridiumelektrodenspitzen das eine Mal durch 3 mm dicke Wolframoxydstäbchen, das andere Mal durch Wolframmetallstäbchen ersetzt wurden, von negativem Erfolge begleitet. Es wurde wieder nur ein dunkelgraues Pulver erhalten, das nirgends die Spur einer Sinterung aufwies.

Obwohl unter diesen Umständen geringe Aussichten vorhanden waren, das Metall in regulinischem Zustande zu erhalten, so entschloss ich mich doch an der Hand der Ueberlegung, dass durch eine weitere Verringerung des Querschnittes der Oxydstäbchen eine bessere Ausnützung des Wärmeeffektes stattfinden könne und zwar insofern, weil der Verlust an Wärme durch Leitung herabgesetzt und gleichzeitig eine vollkommenere Konzentrierung derselben auf einen Punkt stattfinden würde, zu einigen weiteren Versuchen.

Die hierfür benötigten Stäbchen mit geringerem Durchmesser als 3 mm stellte ich auf folgende Weise dar:

Das reine, gefällte Trioxyd wurde auf eine Nutsche gebracht, dann vermittelst einer Wasserluftpumpe solange abgesaugt, bis es eine knetbare, plastische Masse darstellte. Diese wurde nun in einen kleinen, auf der einen Seite offenen, und auf der anderen Seite mit einer $1^1/_2$ mm weiten Bohrung versehenen Hohlzylinder (Fig. 4) aus Messing gebracht und vermittelst eines gut eingepassten Stempels dann durch die kleine Bohröffnung gepresst. Auf diese Weise konnten $1^1/_2$ mm dünne Stiftchen von beliebiger Länge erhalten werden. Diese waren allerdings ziemlich zerbrechlich, und es musste besonders beim Trocknen und Glühen mit der grössten Vorsicht vorgegangen werden; denn jede zu rasche Temperaturerhöhung hatte durch das plötzliche Entweichen des Wasserdampfes ein sofortiges Zerspringen oder ein nachheriges leichtes Zerbröckeln zur Folge.

Da die kleinen, gebrauchsfertigen Stäbchen ihrer geringen Festigkeit halber sich nicht mittelst eines Platindrahtes im Versuchskolben aufhängen liessen, wurden sie mittelst Wasserglas in entsprechend weite, kleine Glasröhrchen, die mit einem eingeschmolzenen Platindraht versehen waren, eingekittet. Es war dies bei der Zerbrechlichkeit der Stiftchen eine ziemlich mühevolle Arbeit.

Doch auch hier waren die Versuche von keinem besseren Erfolge begleitet, da wieder nur ein pulveriges Produkt erhalten wurde. Obwohl die Stäbchen bei 40 A.

und 8 V. über eine halbe Stunde und mehr der Wirkung des Hochspannungsbogens ausgesetzt wurden, so zeigten sie doch an keiner Stelle auch nur den Beginn einer regelrechten Sinterung.

Da nun auch noch Versuche, bei denen die Iridiumelektrodenspitzen durch $1^1/_2$ mm dicke Oxyd- und Metall-Stäbchen ersetzt wurden, ebenfalls resultatlos verliefen, so waren die Aussichten, geschmolzenes Wolfram zu erhalten, äusserst ungünstige.

Der einzige Weg, der mir noch offen stand und einigermassen Gewähr bot, eventuell ein regulinisches Metall zu erhalten, ohne eine vollständige Aenderung des Apparates vornehmen zu müssen, deutete dahin, die Bedingungen entsprechend zu berücksichtigen, die es ermöglichten, das Molybdän geschmolzen zu erhalten.

Und in der Tat, bei der genaueren Beobachtung aller der Umstände, wie sie für die Gewinnung von geschmolzenem Molybdän massgebend waren, gelang es mir auch, das Wolfram zum Schmelzen zu bringen. Allerdings war es mir nicht möglich grössere Metallreguli zu erhalten; denn bei der Verwendung der 3 mm dicken Wolframstäbchen schmolzen diese an ihrer Spitze nicht zu einer einheitlichen Masse zusammen, da die erzeugten Wärmemengen immer noch nicht ausreichten, sondern es bildete sich eine Unmenge von kleinen, dicht aneinandergelagerten, silberglänzenden Metallkügelchen. Wurden nun die $1^1/_2$ mm dünnen Wolframstäbchen für analoge Versuche benutzt, so bildete sich an deren Enden unter denselben Bedingungen je ein stecknadelkopfgrosser, silberglänzender Regulus.

Es darf auch hier, wie bereits bei Molybdän an entsprechender Stelle erwähnt wurde, sicherlich angenommen werden, dass es nur mehr eine Frage der zweckmässigen Abänderung der Apparatur ist, um unter sonst gleichen Bedingungen auch grössere Reguli geschmolzenen Wolframs zu erhalten.

Nachzutragen ist noch, in welcher Weise die quantitative Bestimmung des Wolframgehaltes in dem jeweilig erhaltenen Reduktionsprodukt ausgeführt wurde.

Behufs dessen musste das Metallpulver erst aufgeschlossen werden, und dies geschah in der Weise, dass eine abgewogene Menge desselben mit der sechsfachen Gewichtsmenge Natriumkaliumkarbonat gemischt, in einen Platintiegel gebracht, etwa $2^1/_2$ Stunden über einem Teclubrenner erhitzt wurde. Nach Ablauf dieser Zeit hatte sich alles Metall in Alkaliwolframat umgesetzt. Die erhaltene Schmelze wurde dann in heissem Wasser gelöst und mit überschüssiger, heisser Salpetersäure versetzt und vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Hierauf wurde der Niederschlag wieder mit etwas konzentrierter Salpetersäure aufgenommen und abermals eingedampft. Diese Operation wurde fünfmal wiederholt, worauf dann etwa zwei Stunden lang bei 110° im Trockenschrank erhitzt wurde. Befolgt man diese Massregeln nicht, so erhält man in den seltensten Fällen einen filtrierbaren Niederschlag, da man beim Auswaschen nicht imstande ist, dessen beständiges Durchgehen zu verhindern. Nun wird das Trioxyd mit wenig konzentrierter Salpetersäure befeuchtet und nach einer halbstündigen Digestion mit einer heissen 6%igen Ammonnitratlösung aufgenommen. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird die darüber stehende Flüssigkeit abfiltriert; dann wird fünf- bis sechsmal mit einer 6%igen heissen Ammonnitratlösung, der man einige Tropfen Salpetersäure beigibt, dekantiert. Hierauf wird das Trioxyd auf das Filter gebracht und mittelst der gleichen, soeben angegebenen Lösung sorgfältigst ausgewaschen. Da man jedoch niemals imstande ist, alles Alkali auf diese Weise gleich zu entfernen, wird der Niederschlag in heissem, konzentriertem Ammoniak gelöst, worauf wieder gefällt, und dann in der soeben geschilderten Weise verfahren wird.

Da jedoch das Wolframtrioxyd äusserst stark zur Hydrosolbildung neigt, so lassen sich trotz Aufwendung grösster Sorgfalt Verluste nie vermeiden, und die erhaltenen Resultate schwanken demgemäss um einige Zehntelprozent. Das geglühte Trioxyd bildet die Wägungsform für die Wolframbestimmung.

IV.

Uran.

Das Uran, welches das letzte Glied der Chromgruppe bildet, und zugleich von allen Elementen das höchste Atomgewicht besitzt, weicht hinsichtlich seiner Eigenschaften in vielen Beziehungen von seinen Homologen ab. Während Molybdän und Wolfram im wesentlichen in ihren Verbindungstypen eine grosse Uebereinstimmung zeigen, und keine, ihren niederen Oxyden entsprechende Salze von Sauerstoffsäuren bilden, will sich das Uran in seinem Verhalten hier keineswegs vollständig anschliessen. Es zeigt hierin eine gewisse Aehnlichkeit mit Chrom und löst sich, wie dieses, in verdünnten Säuren, während die beiden mittleren Glieder der Gruppe dies nicht tun. Ferner war es auch bisher nicht möglich, die Oxyde beider mittelst Wasserstoffs zu den entsprechenden Metallen zu reduzieren. Wurde bei solchen Versuchen von höheren Oxyden ausgegangen, so gelangte man immer zu den beiden Typen, Chromoxyd Cr_2O_3 und Uranoxydul UO_2, die allerdings in ihren Eigenschaften beträchtliche Unterschiede aufwiesen; denn das Chromoxyd (Cr_2O_3) bildet eine äusserst beständige Verbindung, während sich das Uranoxydul (UO_2) beim Erhitzen an der Luft in das Uranoxyduloxyd (U_3O_8) überführen lässt. Besonders aber in der Art und Weise, wie sich diese beiden basischen Oxyde bei Salzbildungen verhalten, prägt sich ein fundamentaler Unterschied aus. Das UO_2 tritt hierbei als ein zweiwertiges Radikal auf und zwar von solcher Beständigkeit, dass es ja bis zur Entdeckung des metallischen Urans durch Péligot (1840) selbst als das Element betrachtet wurde. Diese stark ausgeprägte, grosse Affinität des Urans zu Sauerstoff, die sich sowohl in der Hartnäckigkeit, mit der das UO_2 bisher allen Reduktionsversuchen mittelst Wasserstoffs wiederstand, wie auch

in der Bildung der beständigen Uranylsalze bekundet, liessen Zweifel aufkommen, ob der bisher von mir beschrittene Weg hier überhaupt zu günstigen Erfolgen führen würde. Allein, da in der Literatur Angaben über das Verhalten des UO_2 in einer Wasserstoffatmosphäre bei derartig hohen Temperaturen, wie sie mir zu Gebote standen, fehlten, so konnten nur entsprechende Versuche eine Entscheidung herbeiführen.

Das hier benötigte Ausgangsmaterial verschaffte ich mir durch Glühen von reinem Uranylnitrat. Das hieraus gewonnene U_3O_8 wurde zu einem feinen, kornlosen Pulver zerrieben und dann nach dem bei Chrom ausführlich geschilderten Verfahren zu 3 mm dicken Stäbchen gepresst, die sich nach vorsichtigem Trocknen und Glühen sehr haltbar zeigten.

Die mit diesen schwarzgrünen Uranoxyduloxydstäbchen ausgeführten Versuche ergaben, wie auch die Temperaturverhältnisse variiert wurden, stets das gleiche Resultat, ein rotbraunes Oxydul, das jedoch nie weder geschmolzen noch angesintert war, sondern stets als Pulver erhalten wurde.

Bei den ersten Versuchen wurde die Temperatur schrittweise im Laufe von 40 Minuten durch langsame Steigerung der Stromstärke von 15 auf 40 A. und 16 auf 8 V. erhöht, und das Stäbchen nach und nach vollständig in die Hochspannungsflamme gebracht. Hierbei ging die schwarzgrüne Farbe des U_3O_8 ziemlich rasch in rotbraun über, worauf dann das glühende Ende des Stäbchens ein intensives, blendendes Licht ausstrahlte. Unterdessen hatte sich die innere Kolbenwandung mit einem dünnen, schmutziggrünen Beschlage bedeckt, der nur aus einem Gemenge von unverändertem U_3O_8 und UO_2 bestehen konnte. Die Untersuchung des erhaltenen rotbraunen Produktes zeigte, dass dieses aus reinem UO_2 bestand.

Die Analysenresultate verschiedener Proben finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

No.	Elektroden-Abstand	Versuchs-dauer	A	V	Menge des untersuchten Produktes	UO_2-Gehalt in gr	UO_2-Gehalt in Prozent
1	1,3 cm	40 Min.	15—40	16—8	0,2016 gr	0,2012	99,80
2	1,3 „	40 „	15—40	16—8	0,1971 „	0,1970	99,94
3	1,3 „	40 „	15—40	16—8	0,1923 „	0,1921	99,89

Es folgten nun Versuche, bei denen das U_3O_8-Stäbchen sofort der vollen Einwirkung des Hochspannungsbogens ausgesetzt wurde, und gleich ein Strom von 39 bis 40 A. und 9 bis 8 V. durch den Apparat geschickt wurde. Allein trotz dreiviertelstündiger Versuchsdauer wurde auch hier wieder ein Produkt von gleicher Beschaffenheit wie vorhin erhalten, das, wie die folgenden Analysenergebnisse zeigen, aus reinem Uranoxydul bestand.

Tabelle 2.

No	Elektroden-Abstand	Versuchs-dauer	A	V	Menge des untersuchten Produktes	UO_2-Gehalt in gr	UO_2-Gehalt in Prozent
1	1,3 cm	45 Min.	39—40	9—8	0,1898 gr	0,1896	99,89
2	1,3 „	45 „	39—40	9—8	0,1997 „	0,1994	99,84
3	1,3 „	45 „	39—40	9—8	0,1854 „	0,1852	99,89

Nur in einer Hinsicht war eine Veränderung gegenüber früher eingetreten, nämlich die Kolbenwandungen hatten sich mit einer sehr dicken Schicht von U_3O_8 beschlagen, die zum Teil mit schmutziggrünen Einlagerungen durchsetzt war. An den Elektroden hingen zarte, flechtenähnliche Gebilde von gleichem Aussehen. Diese Versuche bewiesen die verhältnismässig grosse Flüchtigkeit des Uranoxyduloxydes bei höheren Temperaturen.

Da es nun in keiner Weise möglich war, bei Verwendung der 3 mm dicken Stäbchen ein geschmolzenes Oxyd zu erhalten, und mir dies nach meinen beim Chrom gesammelten Erfahrungen die Grundbedingung schien, um Uran, das ja, wie bereits erwähnt, mit jenem in vielen Punkten Uebereinstimmung zeigt, in elementarem Zustande

zu erlangen, so entschloss ich mich zu Versuchen mit $1^1/_2$ mm dicken Stiftchen.

Um aber mittels des schon bei Wolfram beschriebenen kleinen Apparates die $1^1/_2$ mm dünnen Stiftchen herstellen zu können, musste das Uran, bezw. eine leicht in das U_3O_8 überzuführende Verbindung desselben auch in Form eines plastischen, leicht knetbaren Teiges erhalten werden. Hier kam mir nun eine Beobachtung zu statten, die ich anlässlich der quantitativen Bestimmung des Urangehaltes in den bei vorerwähnten Versuchen erhaltenen Produkten gemacht hatte. Es wurde hierbei das Uran aus seiner heissen, salpetersauren Lösung mit Ammoniak als Ammoniumuranat gefällt. Das letztere zeigte nach Abtropfen der Waschflüssigkeit und einigem Stehen an der Luft die gewünschte beschriebene Konsistenz.

Um nun das Ausgangsmaterial für die Herstellung der dünnen U_3O_8 Stäbchen in genügender Menge zu erhalten, wurde das Uranat einfach aus Uranylnitratlösung mittelst Ammoniak gefällt, auf eine Nutsche gebracht, ausgewaschen und durch eine Wasserluftpumpe solange abgesaugt, bis es die gewünschte Eigenschaft der Knetbarkeit besass. Dann konnten vermittels des in Fig. 4 abgebildeten Apparates Stiftchen von beliebiger Länge erhalten werden.

Durch eine langsame Temperatursteigerung beim Trocknen und Glühen wurde das Ammoniumuranat in das Uranoxyduloxyd übergeführt. Die Stäbchen wurden dann in der bereits bei Wolfram geschilderten Weise für den Gebrauch fertig gestellt. Bei den sich nun anschliessenden Versuchen zeigte es sich, dass eine Temperatursteigerung nur ganz allmählig in dem Grade, wie die Reduktion zu UO_2 fortschreitet, erfolgen darf. Beachtet man diesen Umstand nicht und lässt sogleich einen Strom von 40 A. und 9 V. zur Einwirkung gelangen, so verdampft das ganze Stäbchen, ohne zu schmelzen, in kürzester Zeit, wobei das gesamte U_3O_8 untermischt mit UO_2 sich als schmutziggrüner Beschlag auf den Kolbenwandnngen absetzt. Will man dies vermeiden, so muss man wie folgt verfahren:

Während das Oxydstiftchen langsam in den Hochspannungsbogen gesenkt wird, erhöht man, bei 15 A. und 15 V. beginnend, von zehn zu zehn Minuten die Stromstärke, um schliesslich auf diese Weise im Laufe von 30 Minuten auf 40 A. und 9 V. zu kommen. Hierbei kann man bemerken, wie das Schwarzgrün des U_3O_8 bereits nach 20 Minuten bei einer Stromstärke von 25 A. und 13 V. vollständig dem Rotbraun des UO_2 gewichen ist. Dann tritt bei Steigerung der Stromstärke auf 35 A. und 11 V. eine weitere Farbenänderung an den Stellen ein, die am intensivsten der Wirkung der Hochspannungsflamme ausgesetzt sind. Sie werden schwarz und metallisch glänzend. Es stellt sich nun nach weiteren etlichen 5 bis 10 Minuten eine vollständige Frittung des jetzt vollkommen metallisch aussehenden unteren Endes des Stäbchens ein, die bei nochmaliger Erhöhung der Stromstärke auf 40 A. und 9 V. sich steigert. Ein Schmelzen tritt jedoch nicht ein; auch dann nicht, wenn unter den zuletzt herrschenden Temperaturen eine Stunde weiter gearbeitet wird. Man kann jedoch deutlich beobachten, wie sich das gefrittete Produkt während dessen verflüchtigt, wobei sich dann ein heller, leicht rötlich brauner Beschlag von UO_2 auf den Kolbenwandungen bildet. Noch andere, erwähnenswerte Vorgänge spielten sich unterdessen ab. Die in voller Weissglut sich befindenden Teile der Stäbchen verbreiteten ein wundervolles, weisses, blendend helles Licht, welches bei längerer Versuchsdauer von einem stetig zunehmenden Leuchten der Elektodenspitzen verstärkt wurde. Ihre Erklärung findet diese Erscheinung in dem Umstande, dass das verdampfende Reduktionsprodukt sich auf den Iridiumspitzen festsetzte und dann ebenfalls zu intensivem Glühen gebracht wurde. Hierbei bildete es schliesslich einen dicken, schwarzen, metallisch glänzenden, festhaftenden Ueberzug.

Wurde bei den Versuchen mit der nötigen Sorgfalt vorgegangen, so konnten dünne, schwarze, metallglänzende Stäbchen bis zu $2^1/_2$ cm Länge erhalten werden. Diese zeigten sich äusserlich grösstenteils glatt gefrittet; an ein-

zelnen Stellen jedoch trat das krystallinische Gefüge des Kernes, der aus einem Haufwerk zum Teile lose miteinander versinterter Kryställchen bestand, auch an die Oberfläche. Wurde dieses Produkt nun in der Achatschale zerrieben, so stellte es ein rostbraunes, krystallinisches Pulver dar, dessen Untersuchung mich vergewisserte, dass wieder Uranoxydul vorlag. Weitere Analysen führten, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, stets zu gleichen Resultaten.

Tabelle 3.

No.	Menge des untersuchten Produktes	UO_2-Gehalt in gr	U_3O-Gehalt in Prozent
1	0,2293 gr	0,2291	99,93
2	0,2175 „	0,2171	99,83
3	0,2079 „	0,2078	99,95

Es liegen also scheinbar zwei Modifikationen von UO_2 vor, eine amorphe, rotbraune, die sich bei niederer Temperatur bildete, und eine bei höherer Temperatur entstehende krystallinische, schwarze.

Da es mich noch interessierte, zu erfahren, wie sich die gefritteten Stäbchen als Elektrodenspitzen verhalten würden, so führte ich noch einige Versuche in diesem Sinne aus. Bemerkenswert war hierbei das allmähliche, vollständige Verdampfen der Stiftchen, ohne dass ein Schmelzen oder sonst welche Veränderung mit ihnen vorging. Sie leiteten den Strom vorzüglich und strahlten in der Weissglut ein blendend helles Licht aus.

Es sei an dieser Stelle noch kurz bemerkt, dass alle benötigten, quantitativen Uranbestimmungen genau in der für Chrom gültigen Weise durchgeführt wurden, wobei dann natürlich nach Glühen des Ammoniumuranates U_3O_8 zur Wägung gelangte. Die so erhaltenen Resultate konnten durchschnittlich als befriedigend angesehen werden.

Wie die vorangehenden Versuche zeigen, waren meine Bemühungen, metallisches Uran auf dem gleichen Wege

zu gewinnen, der bei den übrigen Gliedern der Gruppe von Erfolg begleitet war, fruchtlos geblieben. Es bekundet also dieses Element hierin, wie auch in vielen anderen seiner Eigenschaften, gegenüber seinen analogen ein abweichendes Verhalten.

Legt man sich nun die Frage vor, warum der Wasserstoff in diesem Falle als Reduktionsmittel versagte, so wäre die Antwort vielleicht so zu fassen, dass bei den hohen Temperaturen, die eine Desoxydation des UO_2 begünstigen, bereits eine allzustarke Dissoziation des sich bildenden Wasserdampfes stattfindet, wodurch natürlich ein Erfolg ausgeschlossen ist.

Betrachtet man nun die einzelnen Ergebnisse dieser Arbeit unter gemeinschaftlichen Gesichtspunkten, so ist es bemerkenswert, dass mit der Zunahme der Atomgewichte von Chrom, Molybdän bis Wolfram ein Steigen der Schmelzpunkte der genannten Metalle eintritt. Hiermit verbunden ist auch das Wachsen der Fähigkeit, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, mittels Wasserstoffs reduziert zu werden.

Dieses Verhalten der drei genannten Elemente liess es wünschenswert erscheinen, auch noch einige Versuche mit ihren Oxydgemischen vorzunehmen, um zu erfahren, in welcher Weise sich die einzelnen Komponenten bei der Reduktion gegenseitig beeinflussen würden.

Da im allgemeinen chemisch ähnliche Metalle sich leicht miteinander legieren, und die Schmelztemperatur einer Legierung durchschnittlich niedriger liegt als die Schmelztemperaturen ihrer Bestandteile, so konnte man bei entsprechenden Mischungsverhältnissen gut durchgeschmolzene homogene Metallgemenge erwarten.

Ausgeführt wurden Versuche mit den folgenden Oxydgemischen:

1. Chromoxyd und Molybdäntrioxyd.
2. Chromoxyd und Wolframtrioxyd.

Die Oxyde wurden je nach Bedarf in den gewünschten Mengenverhältnissen sorgfältig miteinander gemischt und hierauf in der bekannten Weise zu 3 mm dicken Stäbchen gepresst. Die Reduktion wurde dann jeweilig genau in der Art vorgenommen, wie sie sich zur Gewinnung von reinem Chrom am günstigsten erwies.

Begonnen wurde die Versuchsreihe mit einem Gemisch von Cr_2O_3 und MoO_3, das auf die Metalle umgerechnet 25% Chrom und 75% Molybdän enthielt.

Das Versuchsergebnis hiervon war ein hellgraues, vollständig gesintertes, homogenes Produkt, das an einzelnen Kanten angeschmolzen war. Bei einem Gehalte von 50% Chrom und 50% Molybdän resultierte ein vollkommen geschmolzener Regulus, dessen silberglänzende Bruchflächen krystalline Struktur besassen.

Bei den weiter folgenden Versuchen wurde das Molybdän durch Wolfram ersetzt, wobei zuerst ein Oxydgemisch verwendet wurde, das auf die Metalle bezogen, aus 75% Wolfram und 25% Chrom bestand. Die Reduktion lieferte ein hellgraues, homogenes Produkt, das sich in der Reibschale nur schwer pulverisieren liess.

Auch bei 50% Chrom und 50% Wolfram wurde ein ähnliches Resultat erzielt, nur zeigte sich schon stellenweise eine leichte Sinterung.

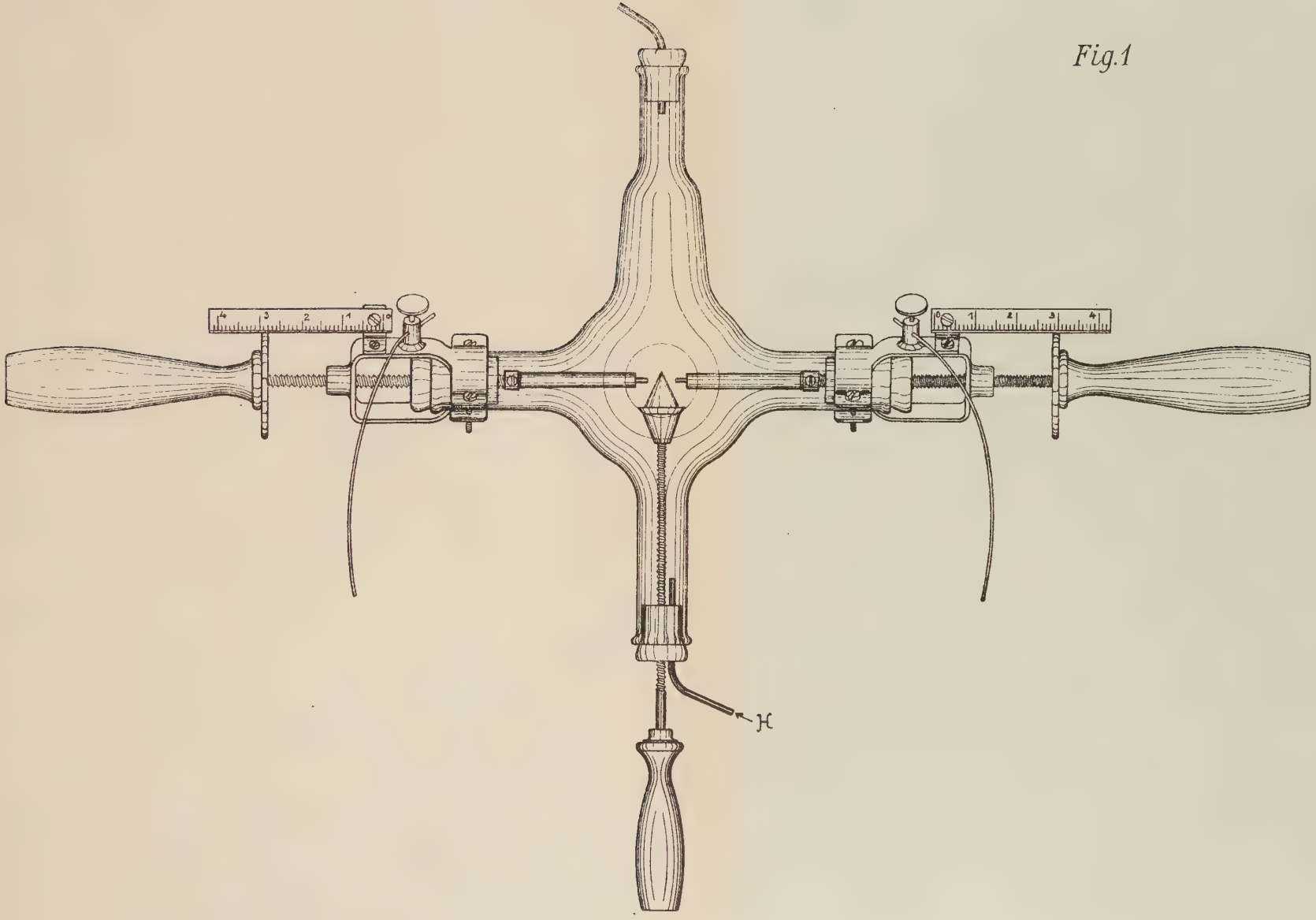
Erst bei einem Gehalte von 75% Chrom und 25% Wolfram wurde ein schön geschmolzener Regulus erhalten, der auf den Bruchflächen einen reinen Silberglanz besass und krystallinische Beschaffenheit zeigte.

Schliesslich wurden auch noch ein paar Versuche mit Gemischen von Chromoxyd und Uranoxyduloxyd ausgeführt. Je nach dem Gehalte an Uran resp. Uranoxydul zeigten die Reduktionsprodukte eine dunklere oder hellere, braune Farbentönung und waren durchschnittlich von schwammiger Beschaffenheit. Erst bei einem Gehalte von 75% Chrom und 25% Uran wurde ein zum Teil geschmol-

zenes Produkt erhalten. Die geschmolzenen Partieen zeigten auf ihren Bruchflächen einen reinen Silberglanz, der nur hie und da durch die braunen Einsprengungen von Uranoxydul unterbrochen wurde. Die Untersuchung des von Uranoxyduleinlagerungen freien Metalles erwies, dass dasselbe aus nahezu uranfreiem Chrom bestand.

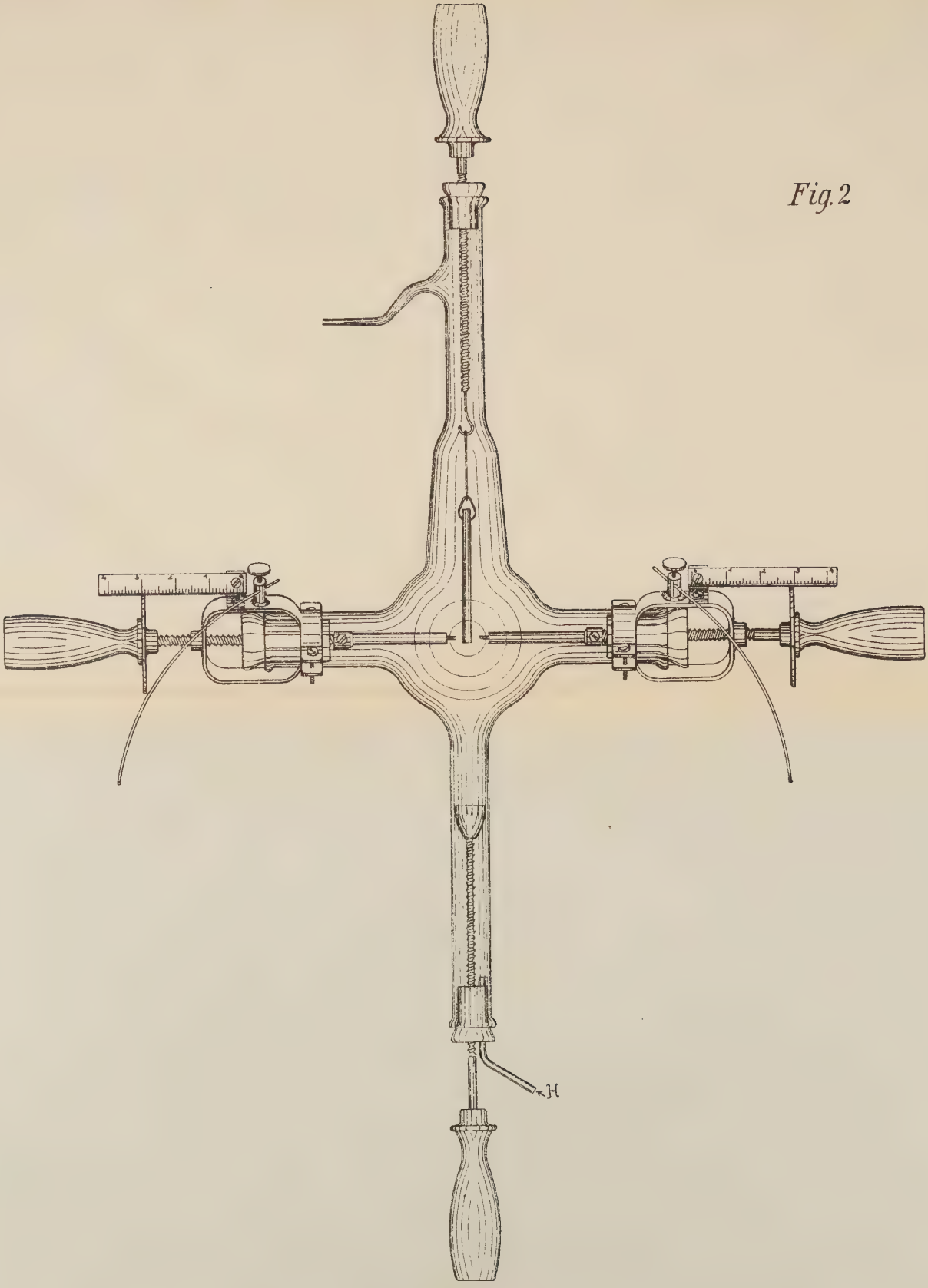
Sehr beachtenswert ist auch noch das Ergebnis eines Versuches mit einem Oxydgemische, das 90% Chrom und 10% Uran enthielt. Das resultierende Schmelzprodukt stellte einen vollständig uranfreien Chromregulus dar.

Fig.1



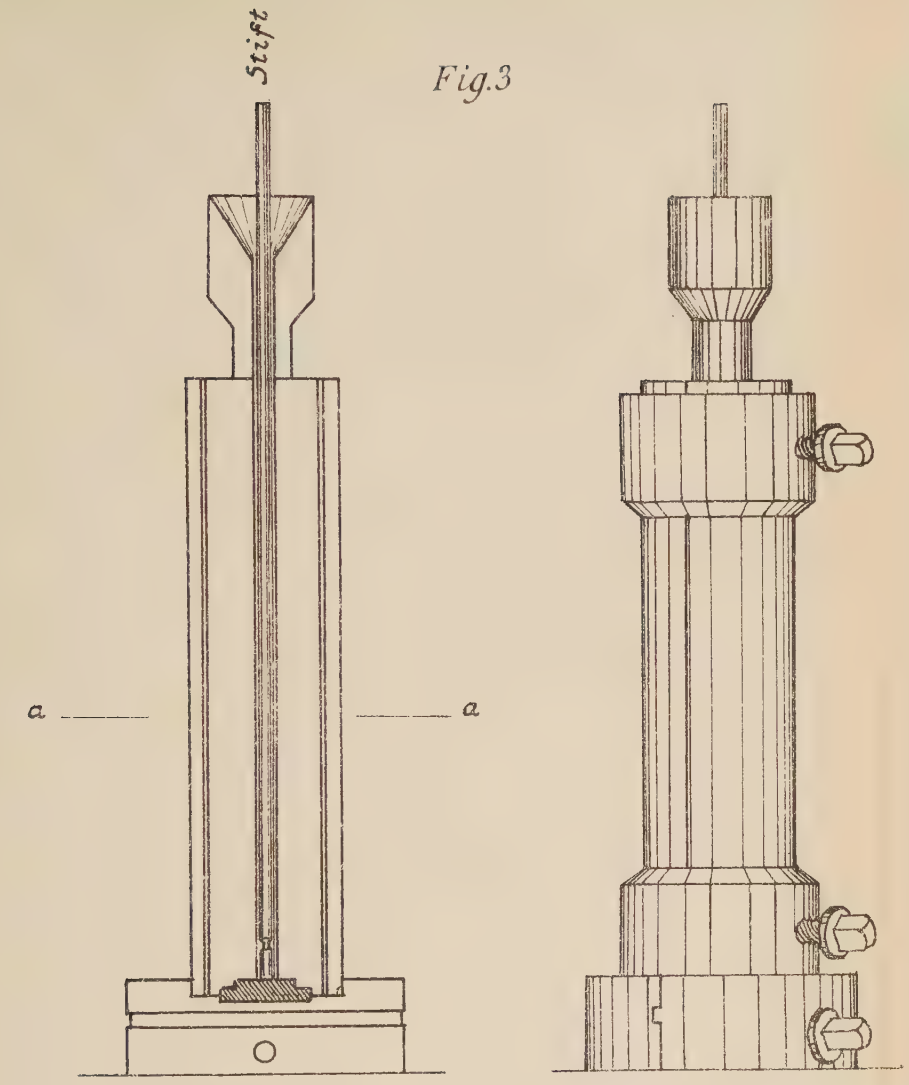
Lith. Hubert Köhler, München.

Fig. 2



Lith. Hubert Köhler, München.

Fig.3



Schnitt a-a

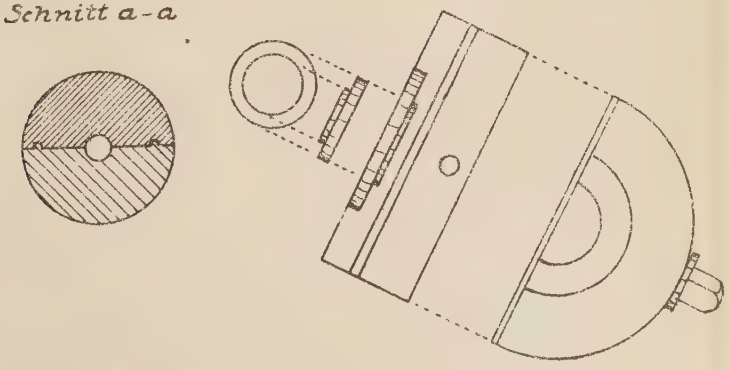
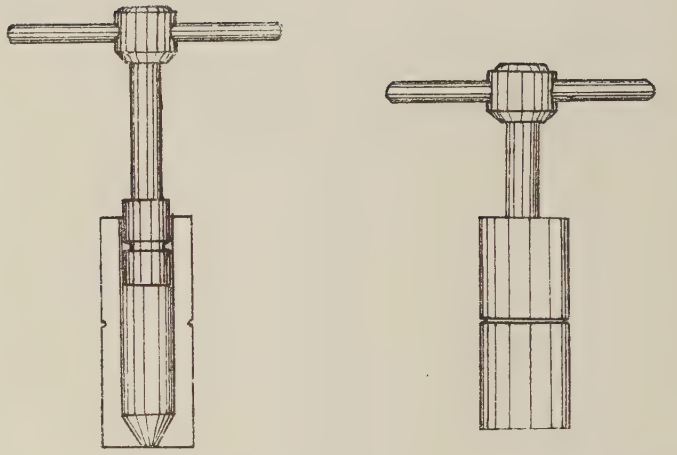



Fig.4